

N° D'ORDRE

299

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER PERRON

Ingénieur E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS
ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS SYMÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juin 1950, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président.*

G. CHAMPETIER }
J. WIEMANN } *Examineurs.*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-et-O.)

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ROCARD	T	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	LAFFITE	T	Chimie (P. C. B.).
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	COULOMB	T	Physique du Globe.
Ch. JACOB	T	Géologie.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
P. PASCAL	T	Chimie générale.	CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	P. DRACH		Zoologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	KASTLER		Physique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	EPHRUSSI	T	Génétique.
JOB	T	Chimie générale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BAUER	T	Chimie-Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GAUTHERET		Biologie Végétale (P. C. B.).
PÈRES	T	Mécanique rationnelle.	LUCAS		Physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
LAUGIER	T	Physiologie générale	ARNULF		Optique appliquée.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	MAX MORAND		Physique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	SOLEILLET		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	FROMAGEOT		Chimie Biologique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	JANET		Mathématiques générales.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	PETIT	T	Biologie maritime.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.).
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.	EICHHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	LAVAL		Physique (P. C. B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-Physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	THELLIER		Physique du Globe.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	AUDUBERT		Electrochimie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	L'HÉRITIER		Génétique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GRIVET	T	Radio Electricité.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PONCIN		Mécanique des fluides.
WYART	T	Minéralogie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
PIVETEAU	T	Géologie.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
			JUNG		Pétrographie.
			TRILLAT		Physique (P. C. B.).
			WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
			LICHNEROWICZ		Mathématiques.
			JACQUINOT		Physique (P. C. B.).
			VASSY		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES		Théories physiques.

Secrétaire : Ch. MONIER

N° D'ORDRE
299

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER PERRON

Ingénieur E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS
ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS SYMÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juin 1950, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président.*

G. CHAMPETIER }
J. WIEMANN } *Examineurs.*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-et-O.)

1951

THESES

WAGNER LIBRARY

CONSTRUCTION 1. TYPE AND FORM
ALPHABETIC SYMBOLISM



ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

ST. JACOB'S CHURCH

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE,
A MON PÈRE,
A MA FEMME,
A MES AMIS.

A MON JURY,
A MONSIEUR C. PAQUOT,

Hommage reconnaissant,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0007

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS ALIPHATIQUES SUPÉRIEURS SYMÉTRIQUES

INTRODUCTION

L'étude des composés se rattachant au domaine des corps gras est à l'heure actuelle fort avancée; il en existe cependant quelques-uns pour lesquels la littérature donne peu de renseignements, et parfois même pas du tout. Les éthers-oxydes symétriques dérivés des alcools aliphatiques primaires saturés accessibles à partir des corps gras, étaient jusqu'à présent du nombre.

Il nous a donc paru intéressant de combler cette lacune en partie. Notre étude portera tout d'abord sur la recherche et la mise au point d'une méthode optimum de préparation assurant un bon rende-

ment en éther-oxyde, d'une manière simple et peu onéreuse. Ensuite, nous consignerons les propriétés physiques des corps que nous avons ainsi obtenus; enfin, à partir des différentes données expérimentales, nous montrerons que l'on peut dégager un ensemble théorique rendant compte de la catalyse par laquelle nous procédons et nous ferons un essai de généralisation pour toutes les réactions présentant un mécanisme semblable.

Notre conclusion sera une revue rapide du travail effectué, complétée par l'examen des recherches qui pourraient être entreprises dans l'avenir, suggérées par les conceptions nouvelles apportées ici. (*).

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ÉTHERS-OXYDES SYMÉTRIQUES SUPÉRIEURS

I

HISTORIQUE ET DISCRIMINATION DES MÉTHODES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION

Parmi les très nombreux noms d'auteurs attachés à l'étude des éthers-oxydes, trois d'entre eux se dégagent plus particulièrement: Williamson tout d'abord, puis Oddo et Senderens.

On fit un pas décisif avec Williamson en 1851, lorsqu'il donna pour l'éther ordinaire une formule encore valable de nos jours et simultanément le mécanisme de sa formation, étant entendu que l'on préparait à ce moment l'oxyde de diéthyle en catalysant la transformation de l'alcool éthylique par l'acide sulfurique.

De nombreux expérimentateurs, parmi lesquels on peut citer: Hoffman (1732), Scheele (1782), Vauquelin et Fourcroy (1797) (1), Gay-Lussac (1815) (2), Dumas et Boullay fils (1827-1828) (3), Liebig (4) (5), Berzelius (1833) (6), Mitscherlich (1834-1843) (7) (8), Graham (1850) (9) (10), émirent maintes hypothèses sur ce sujet et, après de non moins nombreuses controverses, il revenait à Williamson (11) (12) (13) (14) de définir d'une manière irréfutable, à la fois la formule de l'éther et son mécanisme de formation, montrant que l'acide sulfurique n'agissait pas comme un déshydratant de l'alcool, mais au contraire, par le jeu d'un composé intermédiaire appelé alors l'acide sulfovinique. Prunier (15) fit connaître plus tard que, dans cette catalyse, il se forme d'autres corps intermédiaires pouvant conduire aussi à l'éther.

Oddo, en 1901, montra que divers sels minéraux catalysent le passage de l'alcool à l'éther, et il

(*) Pour compléments, voir: Roger PERRON. Thèse Ingénieur-Docteur. Paris, 1950.

entreprit une étude poussée de cette catalyse, aussi bien sur de nombreux sels que sur de nombreux alcools (16) (17). De cette importante recherche se dégagèrent deux règles générales, à savoir :

1° La sensibilité des alcools à se laisser étherifier en présence des sels minéraux augmente avec l'accroissement de leur grandeur moléculaire; ceci s'entend pour un sel déterminé.

2° Sont capables de provoquer l'éthérification des alcools primaires saturés, les sels inorganiques des métaux lourds à radical acide énergétique, et spécialement ceux ayant une tendance à fournir un sel basique. Inversement, sont inactifs, à 200° C, les sels alcalins et alcalino-terreux, même s'ils sont anhydres, outre les oxydes, hydrates basiques et carbonates.

Senderens, de son côté, reprit l'étude de la catalyse par l'acide sulfurique, et chercha qu'elles étaient les conditions de concentration optima à réaliser pour divers alcools (18). Ses travaux le conduisirent à envisager l'emploi d'acide sulfurique hydraté (hydrates définis à 1, 2, 3, 4 molécules d'eau) qui se montra bien souvent préférable à l'acide pur, surtout pour les alcools à poids moléculaire moyen ou élevé (19) (20).

C'est aussi à Senderens, en collaboration avec Aboulenc, que nous devons l'étude de l'éthérification des alcools en présence des bisulfates alcalins (21) (22), phénomène déjà aperçu par Wallach (23).

En outre, différents procédés catalytiques en phase gazeuse à haute température, employant par exemple le bisulfate de sodium, l'alumine, ont été décrits par lui (22). Ces procédés conviennent seulement pour les alcools à bas poids moléculaire.

De nombreuses méthodes ont été imaginées et mises en œuvre pour préparer les éthers-oxydes. En ce qui concerne les éthers symétriques, le choix des procédés est déjà plus restreint et jusqu'à aujourd'hui, on s'est surtout occupé de préparer des éthers-oxydes symétriques dérivés d'alcools à poids moléculaire bas ou moyen, obtenus facilement; ainsi, dans le domaine qui nous occupe, les alcools n-heptylique, n-octylique, et n-hexadécylique, accessibles respectivement à partir de l'œnanthal d'une part, d'Heracleum Spondylium, H. Giganteum et Pastinaca Sativa d'autre part, et enfin du blanc de baleine, ont été étherifiés.

Les méthodes générales de préparation des éthers-oxydes symétriques peuvent se diviser en deux groupes :

1. Méthodes ayant un alcool ou un dérivé de celui-ci comme point de départ.

2. Méthodes partant d'autres corps que les alcools ou dérivés.

L'examen préliminaire direct, puis expérimental, des procédés appartenant à ces deux catégories de réactions, a reposé sur les considérations suivantes :

a) Intérêt qu'il y a à choisir un procédé ne nécessitant qu'une seule opération pour obtenir l'éther-oxyde.

b) La méthode de préparation devra être celle donnant le meilleur rendement dans un temps minimum.

c) Caractère plus ou moins onéreux du procédé.

d) Les corps gras supportent généralement mal les températures élevées.

Après divers essais, ces différentes considérations nous ont amenés à adopter la méthode de Krafft et Ross (24), c'est-à-dire catalyse de l'éthérification des alcools, en présence des acides arylsulfoniques.

Ce procédé, dans ces premiers essais, nous a de suite conduits à un bon rendement en éther, en une seule opération à partir de l'alcool. La réaction se passant à 135° C environ, la phase grasse du système ne subit pas d'altérations dues aux effets d'une température excessive, ceci ayant été manifesté par le fait qu'il ne se produit que très peu de goudrons au cours de l'opération (ce point avait déjà été noté par les auteurs, qui préparaient l'éther ordinaire par ce procédé).

Enfin, les acides arylsulfoniques employés (benzène sulfonique, p-toluène sulfonique), sont des produits industriels bon marché, et le caractère onéreux de la méthode est simplement lié à celui de l'alcool.

Signalons, de plus, qu'aucune des autres méthodes préconisées ne nous a conduits à un tel ensemble d'avantages.

Nous allons examiner maintenant, en détail, le mode opératoire que nous avons adopté, et déterminer, après examen des divers résultats expérimentaux, les conditions optima qu'il convient de réaliser, pour effectuer au mieux l'opération. Nous montrerons en outre qu'il est possible d'augmenter le rendement propre de la réaction en éther, en modifiant le système au bout d'un temps déterminé.

Comme nous l'avons annoncé enfin dans notre introduction, de l'ensemble de nos recherches se dégagent différents résultats théoriques importants. Nous développerons cette question dans la deuxième partie de ce mémoire, après avoir décrit les corps que nous avons préparés, en ajoutant à ce moment,

certaines données expérimentales qui viendront étayer la théorie.

II

ETHÉRIFICATION EN PRÉSENCE DES ACIDES SULFONIQUES

Préparation de l'acide p-toluène sulfonique

Krafft et Ross (24) se sont surtout servis, pour préparer l'éther ordinaire, de l'acide benzène monosulfonique. On sait que cet acide est très hygroscopique et, par conséquent, difficile à conserver. Or, du point de vue pratique, il y a toujours intérêt à manier des corps aussi stables que possible. C'est pour cela que notre choix parmi les acides sulfoniques courants, s'est arrêté à l'acide paratoluène sulfonique qui, bien qu'étant lui aussi hygroscopique, l'est cependant beaucoup moins que son homologue inférieur. On peut, par exemple, le manipuler assez longtemps à l'air, et n'avoir pas à accuser de différences de poids notables au cours des pesées. D'autre part, sa préparation à l'état pur est particulièrement commode. Il faut noter aussi que la position para est plus avantageuse qu'une autre car nous avons à fixer sur la fonction SO_3H une grosse molécule, et l'emploi de dérivés ortho et méta pourrait nous amener certains empêchements stériques gênants.

Au début de nos travaux, nous avons préparé cet acide par la méthode de M. Macarovici et J. Tananescu (25) qui présente l'avantage d'opérer à froid. Dans leur mémoire, ces auteurs indiquent en substance, le mode opératoire suivant :

On dispose dans un ballon, 115 g de toluène et 125 g d'acide sulfurique à 66° B, et on agite fortement pendant 10 heures. On laisse reposer 24 heures, puis on décante les deux couches, en laissant passer quelques gouttes de la solution sulfurique dans la couche toluénique. Cette dernière abandonne quelques grammes d'acide sulfonique cristallisé; après quelques heures de repos, on filtre.

La couche sulfurique est traitée par quelques centimètres cubes d'eau. Il y a précipitation. Après filtration et essorage, on cristallise l'ensemble de l'acide sulfonique obtenu dans le chloroforme. On doit conserver le produit, soit dans l'excicateur à acide sulfurique, soit dans le chloroforme.

Nous avons opéré ainsi, et obtenu un acide assez pur, blanc, en fines aiguilles, qui a servi à effectuer nos premières expériences.

Par la suite, toujours en nous inspirant de cette méthode, nous avons trouvé plus avantageux, étant

donné que le procédé est plus rapide, et fournit un acide très pur, de partir pour fabriquer notre catalyseur, de paratoluène sulfochlorure, substance industrielle provenant des usines produisant de la saccharine⁽¹⁾, et nous avons mis au point le processus suivant :

Tout d'abord, bien souvent, le p-toluène sulfochlorure est livré en mélange avec son isomère ortho, tous deux provenant directement de l'opération de sulfochloruration du toluène. En pareil cas, on sépare ces deux corps en faisant cristalliser l'ensemble d'abord à 0° C, pour éliminer la majeure partie de l'isomère para, qui est solide à la température ordinaire, alors que l'ortho est une huile visqueuse, puis, pour terminer, à —20° C (26).

Une fois en possession du composé para, nous hydrolysons celui-ci, en le traitant par l'eau, en quantité suffisante (750 cm³ d'eau pour 100 g par exemple), à l'ébullition. Au début, le chlorure forme une couche liquide huileuse, au-dessous de l'eau. Peu à peu, cette couche disparaît. Quand tout est homogène (environ 2 heures), nous filtrons pour éliminer certaines impuretés solides, s'il y a lieu; puis nous reportons à l'ébullition, de manière à évaporer l'eau. Nous nous arrêtons au moment où la masse commence à brunir et à s'épaissir, après avoir fini l'évaporation sous vide pendant quelques instants.

En refroidissant, la masse cristallise. Nous reprenons alors par de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution (il est nécessaire de chauffer un peu et d'agiter, si l'on ne veut pas employer de trop grandes quantités d'acide sulfurique).

A ce moment, en maintenant à froid autant que possible sous un courant d'eau, nous ajoutons de l'eau par petites portions. L'acide paratoluène sulfonique précipite bientôt brusquement. Après refroidissement nous filtrons sur verre fritté et essorons fortement sous vide, de manière à éliminer au mieux l'acide sulfurique. L'acide organique se présente déjà comme un produit blanc (il est bon de boucher le haut du filtre afin d'éviter l'humidité).

L'acide est alors recristallisé dans le chloroforme dans lequel il n'est soluble qu'à l'ébullition (il faut employer d'assez grandes quantités de solvant, par exemple pour 100 grammes d'acide, 3 litres au moins de chloroforme).

Quand tout est dissout, on aperçoit une couche légère brune et huileuse à la surface du chloroforme; c'est l'acide sulfurique contenu dans le produit avant la recristallisation.

(1) Ce produit nous a été gracieusement procuré par la Société Rhône-Poulenc que nous remercions ici.

Dans une ampoule chaude, nous passons alors rapidement le liquide bouillant, et séparons immédiatement la couche sulfurique supérieure qui se décante facilement. La couche chloroformique est mise à refroidir à la glacière à 0° C.

L'acide p-toluène sulfonique cristallise alors en belles aiguilles, parfois très longues; nous filtrons sur verre fritté (nous rappelons que l'acide p-toluène sulfonique est un acide très fort, plus fort que l'acide sulfurique). Nous passons ensuite rapidement dans un ballon, et nous éliminons le chloroforme occlus dans les cristaux, en maintenant sous vide pendant deux ou trois heures, et en agitant de temps en temps.

Le produit final est très pur. Nous avons vérifié son acidité et l'absence de chlore. Enfin, nous avons l'habitude de le conserver dans un excicateur à acide sulfurique, où il reste stable et constant durant plusieurs mois.

Comportement de la réaction en fonction des divers facteurs physico-chimiques. Recherche des conditions opératoires optima.

La mise au point du procédé a été faite au début, tout particulièrement avec l'hexadécanol-1 (alcool cétylique). Pour les premiers essais, nous avons opéré à pression ordinaire, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à air, chauffé par un bain d'huile. La température était 135° C environ, température indiquée par la majeure partie des auteurs s'étant occupé de l'éthérification des alcools; il est à penser que c'est là le potentiel thermique requis pour éthérifier la plupart des alcools, en présence de l'acide sulfurique, ou de ses dérivés. Une fois la réaction arrêtée, nous dissolvions la masse dans l'éther ordinaire, et lavions avec une solution de chlorure de sodium concentrée, pour casser les émulsions qui se forment, jusqu'à neutralité.

Après décantation, la couche étherée, séchée au sulfate de sodium anhydre, et l'éther chassé, fournissait une masse brute représentant la phase grasse du système à l'instant où l'opération a été arrêtée, et les différentes déterminations analytiques que nous aurons à considérer tout au long de notre exposé, auront toujours été effectuées sur cette masse.

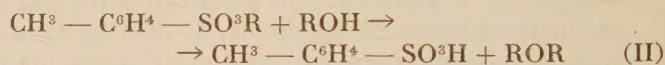
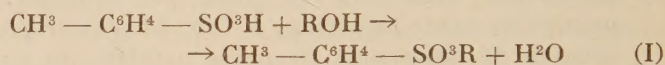
Pour contrôler enfin l'évolution de la réaction, nous avons déterminé, pour cette masse, l'indice d'hydroxyle (I_{OH}), ce qui nous permettait d'évaluer la quantité d'alcool disparu au bout d'un certain temps.

Ces premiers essais nous ont enseigné que la réaction est d'autant plus rapide que la concentration initiale en catalyseur est plus grande.

D'autre part, en opérant par la suite à 150-160° C, nous avons constaté que cette augmentation de température amenait un gain de vitesse de réaction important.

Ayant remarqué, de plus, que de l'eau se dégageait du ballon, nous avons modifié notre appareillage, en disposant un tube ne plongeant pas dans la masse (pour ne pas entraîner l'alcool gras) et amenant au-dessus de celle-ci de l'azote, destiné à éliminer l'eau rapidement. Cette nouvelle manière d'opérer nous a montré que la vitesse de la réaction était accrue de ce fait. Nous avons noté de plus que la réaction est très vive au début de l'opération pour se ralentir rapidement, et que la masse réactionnelle est homogène, ce qui dispense d'agitation.

En supposant que l'acide sulfonique agisse comme l'acide sulfurique dans les éthérifications d'alcools, c'est-à-dire suivant les vues de Williamson, nous pouvons alors représenter la réaction comme suit :



et conclure que si l'eau est éliminée rapidement, la réaction sera d'autant plus complète. Ce fait vient d'être vérifié, et nous avons pensé qu'en opérant sous vide, plutôt qu'avec un courant d'azote, nous bénéficierions d'un gain de vitesse encore plus important. Un essai effectué dans ce sens, sous 1 mm de mercure, a confirmé pleinement cette manière de voir. Nous avons remarqué toutefois qu'il ne faut pousser le vide que dans les limites imposées par l'ébullition de l'alcool à la température prescrite, ébullition qu'il ne faut pas réaliser, sans quoi l'alcool est partiellement entraîné, une partie échappant ainsi à l'action catalysante de l'acide sulfonique.

A la lumière de ces premiers résultats, il devenait légitime de chercher à connaître d'une façon plus approfondie, l'influence des divers facteurs envisagés, et dégager de l'étude entreprise, le mode opératoire optimum. Examinons donc maintenant le détail de cette étude.

Elle a porté sur les rôles respectifs de la concentration initiale des corps réagissants, de la pression et de la température.

Pour cela, nous avons dressé des courbes donnant l'indice d'hydroxyle de la masse brute en fonction du temps (I_{OH}), c'est-à-dire donnant la proportion d'alcool non transformé. Le chiffre marqué sur chaque courbe entre parenthèses repré-

sente le nombre de molécules de catalyseur se rapportant à deux molécules d'alcool. (Dans la suite de notre exposé, tous les nombres de molécules de catalyseur indiqués se rapporteront toujours à deux molécules d'alcool.) Le mode opératoire, en ce qui concerne le traitement après réaction, est celui que nous avons déjà décrit. Tous ces essais ont porté sur l'alcool hexadécylique, en mettant en œuvre, pour chaque expérience, 5 grammes de celui-ci. En outre, les corps réagissants ont toujours été pesés au milligramme près.

A. — *Rôle de la proportion de catalyseur.* — Nous avons opéré tout d'abord à pression ordinaire, à 135° C et établi quatre courbes (I, II, III, IV) déterminées chacune, d'une part par le point représentant l'indice d'hydroxyle théorique de l'alcool hexadécylique (231,8) et d'autre part, par divers points donnés par l'expérience.

La courbe I se rapporte à une concentration moléculaire initiale de 1/7 de molécule de catalyseur pour deux molécules d'alcool.

La courbe II se rapporte à un mélange initial d'une molécule de catalyseur pour deux molécules d'alcool.

Les courbes III et IV se rapportent à des mélanges initiaux de 2 et 2,5 molécules de catalyseur pour deux molécules d'alcool.

Certains résultats sont consignés dans le tableau I.

Ce tableau fait état des indices d'iode (I_i) qui ont été pris sur la masse lors des autres déterminations, et qui représentent l'évolution du système, suivant les concentrations, du côté de la production de composés éthyléniques non désirables.

Les indices d'acide mentionnés (I_A), généralement nuls, confirment simplement que le catalyseur a bien été éliminé par les lavages.

TABLEAU I

COURBES	TEMPS	TEMPÉRATURE °C	PRESSION M M DE MERCURE	CONCENTRATION EN CATALYSEUR	INDICES		
					HYDROXYLE	IODE	ACIDE
I.	3 h	135°	760	(1/7)	126	5	0
	5 h	»	»	»	110	5	0
II.	40 mn	»	»	(1)	161	5	0
	2 h 30	»	»	»	98	8	0
III. ...	30 mn	»	»	(2)	97	15	0
	1 h	»	»	»	41	22	0
IV. ...	40 mn	»	»	(2,5)	11	21	0

A partir de ces données, nous avons obtenu le graphique représenté figure 1, à propos duquel on peut faire les remarques suivantes :

Tout d'abord, à mesure que la concentration

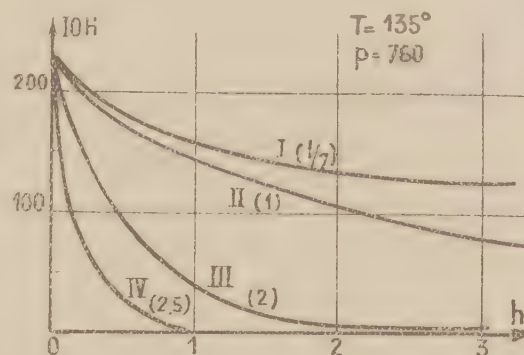


FIG. 1.

initiale en catalyseur augmente, la vitesse de réaction croît, et ceci dans de fortes proportions. C'est ce que nous avons déjà constaté.

Plus cette concentration est forte, plus le dégagement d'eau au début de la réaction est important (la descente très rapide de la courbe IV confirme bien cette constatation).

Au-dessous d'une concentration de 2,5 molécules de catalyseur, les courbes apparaissent comme étant asymptotiques à l'axe des abscisses, ce qui indique que, pour atteindre la fin de la réaction, il faut un temps très long, même dans des cas de concentrations assez élevées.

L'examen des différents indices d'iode nous montre que des composés éthyléniques se forment en quantités importantes, dès que l'on dépasse la concentration de une molécule de catalyseur pour deux molécules d'alcool. Remarquons que cette condition est la condition stœchiométrique indiquée par les deux équations chimiques que nous avons considérées, rendant compte de l'éthérification selon Williamson. Notons ici que l'alcool de départ présentait un indice d'iode $I_i = 5$.

En conclusion, nous voyons qu'il ne faut pas dépasser la concentration de une molécule de catalyseur pour deux molécules d'alcool; si nous allons au delà, bien que nous bénéficions d'une vitesse plus grande, il se crée une réaction secondaire gênante qui nous fait perdre cet avantage.

B. — *Rôle de la pression.* — A la même température de 135° C, nous avons fait un essai avec la concentration en catalyseur de une molécule, sous un millimètre de mercure (courbe V).

Sur le graphique représenté figure 2 se trouvent jointes la courbe II précédemment obtenue (con-

tration en catalyseur de une molécule, pression ordinaire) et les courbes VI et VII, se rapportant

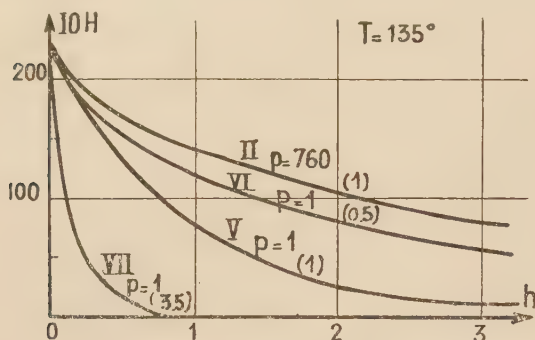


FIG. 2.

à des essais effectués à 135° C, respectivement avec 0,5 et 3,5 molécules de catalyseur.

Nous avons enfin consigné dans le tableau II, certaines déterminations qui nous ont permis de construire ces courbes.

Comme prévu, on voit que la pression a une grande influence sur la vitesse de réaction, en comparant les figures 1 et 2, et tout spécialement les courbes II et V.

Les courbes VI et VII nous montrent encore le rôle important de la concentration en catalyseur, et l'indice d'iode de 35, ayant trait à l'essai effectué avec 3,5 molécules de catalyseur, nous confirme

TABLEAU II

COURBES	TEMPS	TEMPÉRATURE °C	PRESSION M/M DE MERCURE	CONCENTRATION EN CATALYSEUR	INDICES		
					HYDROXYLE	IODE	ACIDE
II....	40 mn	135°	760	(1)	161	5	0
	2 h 30	»	»	»	98	8	0
V....	30 mn	»	1	(1)	142	5	0
	1 h	»	»	»	83	6	0
	1 h 30	»	»	»	46,5	8	0
VI...	3 h	»	1	(0,5)	64	5	0
	7 h	»	»	»	25,7	5,6	0
VII..	30 mn	»	1	(3,5)	13,8	35	0

bien qu'il ne faut pas dépasser la concentration de une molécule, que ce soit à la pression ordinaire ou sous vide.

Par contre, l'examen des autres indices d'iode nous permet de constater que le vide ne favorise pas la formation d'oléfines, si l'on s'en tient à des

concentrations où cette formation n'a pas lieu.

En conclusion, on voit que l'on a intérêt à opérer sous un vide aussi poussé que possible, à condition de ne pas réaliser l'ébullition de l'alcool à la température à laquelle s'effectue l'expérience.

C. — *Rôle de la température.* — Nous avons tout d'abord effectué deux séries d'essais (courbes VIII et IX), en opérant sous 1 mm de mercure, et avec

TABLEAU III

COURBES	TEMPS	TEMPÉRATURE °C	PRESSION M/M DE MERCURE	CONCENTRATION EN CATALYSEUR	INDICES		
					HYDROXYLE	IODE	ACIDE
VI...	3 h	135°	1	(0,5)	64	5	0
	7 h	»	»	»	25,7	5,6	0
VIII..	30 mn	140°	1	(1)	126	5	0
	1 h	»	»	»	66	6,5	0
	1 h 30	»	»	»	36	8	0
IX...	30 mn	155°	1	(1)	66	8	0
	1 h	»	»	»	12	10	0

la concentration de une molécule de catalyseur, respectivement à 140° et 155° C.

Sur le graphique de la figure 3, se trouve encore la courbe VI déjà obtenue (135° C) pour mieux permettre la comparaison.

Une courbe X est présente aussi sur ce graphique. Nous en verrons la raison plus loin. Certaines déterminations ayant permis de construire ces courbes sont consignées dans le tableau III.

Nous voyons que l'augmentation de température

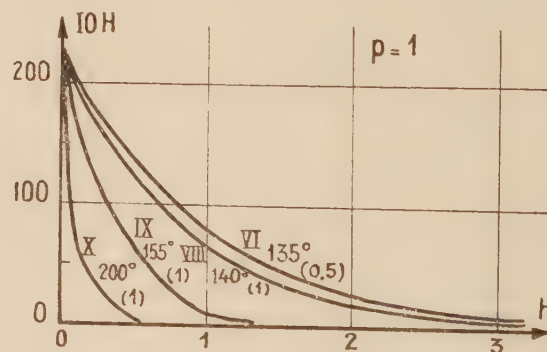


FIG. 3.

amène un accroissement de vitesse important. Nous sommes cependant limités par le fait que, au-dessus de 140° C, il se forme des composés éthyléniques.

Etant donné le gain de vitesse apporté par l'élévation de température, il nous a paru intéressant de procéder à un essai, où l'on opérerait très rapidement, à une température de 200° C par exemple, afin de voir si la réaction engendrant des oléfines aurait ou non le temps nécessaire pour entrer en jeu.

Ceci nous a amené à construire un appareil constitué par un tube vertical rempli de matières inertes, et disposé dans un four électrique. Au haut de ce tube, nous avons placé un préchauffeur, appelé à contenir le mélange réactionnel. Un ballon situé en bas du tube a été destiné à recevoir les produits de réaction. L'ensemble de l'installation était enfin relié à une pompe à vide.

Nous avons fait un essai sur 50 g de dodécanol-1 avec 17,75 g de catalyseur (conditions stéchiométriques). Le vide était de 1 mm de mercure et la température était fixée à 200° C. Nous avons maintenu une température de 80° C environ dans le préchauffeur par résistance électrique, dans lequel nous avons placé le mélange initial bien homogénéisé par fusion.

La masse réactionnelle a parcouru le tube en 3-4 minutes. De nombreuses bulles gazeuses remontaient au haut de l'appareil, et gênaient la chute du liquide.

Le produit brut recueilli, brun noir, traité comme à l'habitude, a accusé les indices suivants :

Indice d'hydroxyle	$I_{OH} = 106$
Indice d'iode	$I_I = 19$
Indice d'acide	$I_A = 0$

Nous avons constaté une forte décomposition du catalyseur, et nous voyons que l'indice d'iode a pris une valeur très importante. Donc, le bénéfice apporté par une augmentation de vitesse est perdu par l'introduction d'une réaction secondaire non négligeable.

Nous avons traduit cet essai sur le graphique par la courbe X (fig. 3).

Dans un autre essai effectué pour pouvoir opérer à une température plus élevée que 140° C, nous avons repris l'expérience précédente en remplaçant le tube vertical par un serpentin assez long disposé dans le four. Au bas, et en haut de l'appareil, nous avons installé deux préchauffeurs maintenus à 80° C, ce qui permettait de soustraire périodiquement la masse à la température élevée du four (200° C) tout en la maintenant en fusion, et d'éviter peut-être une trop grande décomposition du catalyseur. En outre, afin de faire passer dans le four autant de fois que nous voulions la matière à transformer, nous avons disposé sur la canalisation

du vide, un robinet à trois voies qui, selon la manœuvre, créait dans l'appareil une dépression, ou rétablissait l'équilibre avec la pression extérieure.

Ainsi, dans un premier temps, le vide aspirait la masse contenue dans le préchauffeur bas, pour la ramener au préchauffeur haut; et dans un deuxième temps, à pression atmosphérique, cette masse s'écoulait du préchauffeur haut au préchauffeur bas, en passant par le serpentin.

Par ce procédé de cyclage, nous avons pu opérer sur moins de matières premières que précédemment (20 g d'alcool).

Evidemment, dans ces conditions, le vide n'était qu'un moyen pour faire circuler la masse réactionnelle, et l'opération a eu lieu pratiquement à pression ordinaire.

Nous avons fait ainsi 40 cycles, qui ont totalisé un temps de réaction de 13 minutes.

Après les traitements habituels, nous avons trouvé :

Indice d'hydroxyle	$I_{OH} = 107$
Indice d'iode	$I_I = 9,2$
Indice d'acide	$I_A = 0$

Le produit obtenu était de couleur très foncée, et le catalyseur passablement décomposé. L'indice d'iode, par contre, n'a pas augmenté dans les proportions constatées dans la précédente expérience.

Tout se passe ici, comme si on avait opéré à une température plus basse, se rapprochant de la moyenne des températures 80° et 200° C.

Nous en concluons que ce cyclage ne nous a pas apporté un avantage nouveau; au contraire, il complique l'appareillage pour atteindre un résultat plus facilement accessible dans d'autres conditions. Enfin, le catalyseur est assez décomposé, ce qui introduit des goudrons difficiles à éliminer lors de la purification.

Nous avons donc définitivement abandonné ces expériences sur le rôle de la température, et conclu qu'il ne faut pas dépasser 135-140° C.

A la suite de ces travaux, il nous est maintenant possible de fixer les conditions optima à réaliser pour obtenir le dihexadécyléther, à partir de l'hexadécanol-1 et d'acide paratoluène sulfonique, aussi rapidement que possible, et sans risque de réaction secondaire ou de décomposition.

Elles se traduisent ainsi :

OPÉRER A 135°-140° C, SOUS UNE PRESSION DE UN MILLIMÈTRE DE MERCURE, EN METTANT EN JEU UNE MOLÉCULE DE CATALYSEUR POUR DEUX MOLÉCULES D'ALCOOL.

NOTE. — La quantité d'acide sulfonique à employer

ne justifie plus pour ce corps la dénomination de catalyseur, telle qu'elle est entendue généralement. Nous la conserverons toutefois, pour des questions de commodités de langage, et du fait que cet acide est cependant reproduit, tout au moins en partie, au cours de la réaction.

III

MISE EN ÉVIDENCE DE L'EXISTENCE D'UN ESTER.
DÉTERMINATIONS QUANTITATIVES. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Jusqu'à présent, nous avons considéré que la masse brute obtenue après traitements, n'était composée que d'éther-oxyde, et d'alcool non transformé.

Cependant, en examinant les équations chimiques traduisant la catalyse par le passage par un ester intermédiaire, on pouvait se demander si cet ester ne pourrait exister et être décelé dans notre produit. Une raison assez valable nous a porté à le croire.

En effet, considérons de plus près les équations (I) et (II) :



Il semble logique de supposer que la réaction (I), action d'un acide sur un alcool, a lieu avec une vitesse supérieure à celle de la réaction (II), action d'un ester sur un alcool, c'est-à-dire de supposer que l'ester sulfonique se forme plus vite qu'il ne se détruit.

S'il en est ainsi, la masse brute (une fois l'acide paratoluène sulfonique libre éliminé), doit accuser un indice de saponification non nul.

Nous avons alors repris diverses masses obtenues au cours des expériences précédentes, et nous avons fait sur celles-ci une mesure de l'indice de saponification (I_s). En outre, nous avons établi d'autres points pour la courbe V, qui se rapporte aux conditions optima, en faisant à la fois l'indice d'hydroxyle et l'indice de saponification. Différents résultats sont consignés dans le tableau IV.

Nous voyons que notre hypothèse était bien fondée, et que le produit brut que l'on obtient après lavages, n'est pas seulement un mélange d'éther-oxyde et d'alcool non transformé, mais bien un mélange composé d'éther-oxyde, d'alcool et d'ester sulfonique de l'alcool. Notons que l'alcool de départ accusait un indice de saponification nul.

D'autre part, nous constatons que l'indice de saponification croît à mesure que se produit la

réaction. La masse brute s'enrichit donc en ester au cours du temps.

Ces résultats ont été confirmés en pratiquant des

TABLEAU IV

COURBES	TEMPS	TEMPÉRATURE °C	PRESSION M/M DE MERCURE	CONCENTRATION EN CATALYSEUR	INDICES	
					HYDROXYLE	SAPONIFICATION
III...	1 h	135°	760	(2)	41	54
V...	45 mn	135°	1	(1)	105	31
	1 h	»	»	»	83	37
	1 h 15	»	»	»	63	41
	1 h 30	»	»	»	46,5	46
	2 h	»	»	»	28	50
VII.	30 mn	135°	1	(3,5)	13,5	65,4
VIII.	1 h 30	140°	1	(1)	36	47
X...	3-4 mn	200°	1	(1)	106	29,5

dosages de soufre selon Pringsheim qui ont tous fourni un pourcentage de soufre conforme au pourcentage calculé à partir de l'indice de saponification de l'échantillon, et en supposant que celui-ci contienne bien l'ester intermédiaire envisagé.

L'indice de saponification varie en sens inverse de l'indice d'hydroxyle, la variation étant moins grande pour l'un et pour l'autre à mesure que l'on progresse dans le temps. Il est donc probable que

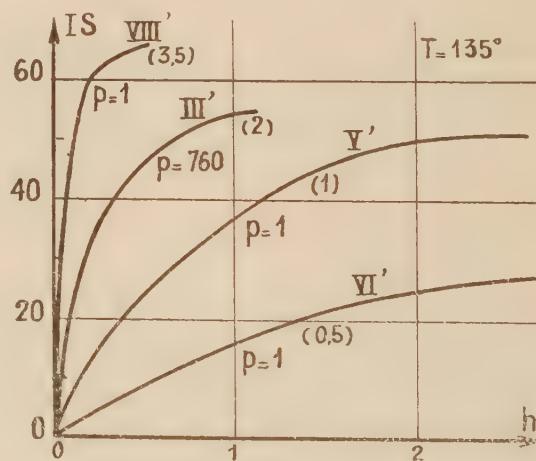


FIG. 4.

les courbes $I_s = f(t)$ soient asymptotiques à une droite parallèle à l'axe des abscisses partant d'une certaine valeur limite de l'indice de saponification sur l'axe des ordonnées.

Nous avons reporté figure 4, les courbes donnant

l'indice de saponification en fonction du temps $I_s = f(t)$, établies à partir des valeurs de l'indice de saponification figurant dans le tableau IV, à propos des courbes V et VII (courbes V' et VII') et nous avons reporté en outre, sur ce même graphique, les courbes $I_s = f(t)$ correspondant aux conditions des courbes III et VI (courbes III' et VI').

L'examen de ce graphique montre que l'indice de saponification augmente à mesure que la concentration initiale en catalyseur croît, pour un même temps de réaction, mais de moins en moins rapidement pour des variations égales de la concentration. Il est ainsi possible de supposer que, si l'on augmente indéfiniment la concentration en catalyseur au départ, les indices de saponification puissent tendre vers une limite.

Enfin, en prenant des indices d'hydroxyle égaux dans les diverses conditions des courbes $I_{OH} = f(t)$ se rapportant à la concentration optimum en catalyseur (courbes V, VIII, X), ce graphique montre que l'indice de saponification est sensiblement le même dans tous les cas, pour un indice d'hydroxyle déterminé.

Nous pouvons donc conclure qu'à une quantité déterminée d'alcool disparu (ou restant), correspond toujours la même quantité d'ester formé. Les facteurs physiques pression et température accélèrent ou ralentissent la réaction suivant les variations que l'on peut leur faire subir, mais n'affectent pas la correspondance qui existe entre la quantité d'alcool consommé (ou non transformé) et la quantité d'ester formé.

Pour les concentrations différentes de la concentration optimum (courbes III-III'; VI-VI'; VII-VII'), on constate la même règle de concordance, celle-ci étant modifiée selon la concentration. L'ensemble de ces résultats nous a suggéré de construire alors les courbes $I_s = f(I_{OH})$ (fig. 5). Toutes les courbes

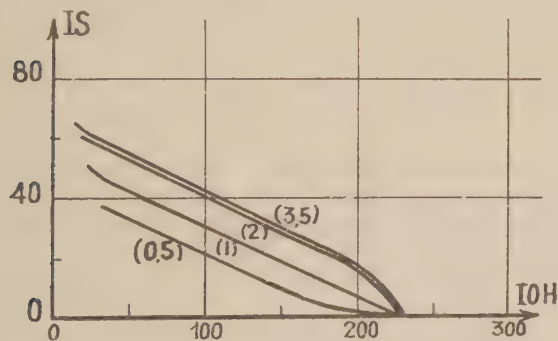


FIG. 5.

partent évidemment du point situé sur l'axe des abscisses correspondant à l'indice d'hydroxyle théorique de l'hexadécanol-1 ($I_{OH\text{ th}} = 231,8$).

Nous voyons que, pour la condition optimum de concentration en catalyseur, la fonction $I_s = f(I_{OH})$ est entièrement représentée par une droite.

Pour des concentrations plus faibles, on obtient au-dessous de la droite optimum, d'abord un arc de courbe concave, se raccordant ensuite à une droite parallèle à la précédente.

Pour des concentrations plus fortes que celle de la condition optimum, on obtient aussi un arc de courbe, mais convexe, se raccordant à une droite parallèle à la droite optimum, ces deux lignes étant situées cette fois au-dessus de celle-ci.

Dans ces deux derniers cas, nous assistons donc à une période initiale « d'induction » représentée par les arcs de courbe, suivie d'une période que nous appellerons de « réaction normale », c'est-à-dire une période où la réaction se comporte d'une manière analogue à ce qu'elle serait dans la condition optimum de concentration.

De plus, les différentes courbes tracées au-dessus de la droite optimum, se resserrent au fur et à mesure que la concentration initiale en catalyseur croît. Nous sommes ainsi amenés à conclure à une limite de l'indice de saponification (la réaction étant supposée terminée) quand la concentration en catalyseur augmente, comme nous l'avions pressenti déjà. Nous pouvons situer cette limite entre 65 et 70.

Nous verrons, dans la partie théorique, la signification de la rectitude des courbes $I_s = f(I_{OH})$.

IV

AMÉLIORATION DU RENDEMENT EN ÉTHER-OXYDE PAR DESTRUCTION EN COURS DE RÉACTION DE L'ESTER SULFONIQUE. PURIFICATION DE L'ÉTHER BRUT.

Comme première conséquence de la mise en évidence d'un ester en proportions assez fortes dans nos produits finaux bruts, nous devons modifier notre méthode de purification en vue de l'obtention de l'éther-oxyde.

Mais nous avons pensé qu'il serait peut-être possible, à la lumière des faits expérimentaux, de trouver un moyen qui certes, n'empêcherait pas l'ester de se former, car la présence de ce composé intermédiaire paraît indispensable pour que l'éthérification ait lieu, mais qui permettrait de réduire au maximum la quantité d'ester dans le produit final, et ceci directement pendant le cours de la réaction. Le problème de la purification se trouverait ainsi simplifié.

Or, considérons le graphique de la figure 5, et plus spécialement la droite se rapportant aux opérations effectuées dans les conditions optimales prescrites, et déterminons sur celle-ci un certain

point K, où il reste juste assez d'alcool libre pour transformer par la réaction II l'ester sulfonique présent en éther-oxyde (il est bien entendu que nous envisageons toujours la masse réactionnelle débarrassée de l'acide sulfonique libre, et anhydre).

Ce sera le point où $I_s = I_{OH}$.

En recherchant maintenant sur la droite le point ayant des coordonnées égales, on trouve que celles-ci ont une valeur d'environ 45, et en se reportant à la figure 2, nous obtenons un indice d'hydroxyle de 45 pour la courbe V au bout d'un temps très voisin de 1 h. 30 minutes.

Supposons, ce point étant atteint, que nous introduisons dans la masse réactionnelle, une base qui neutralise l'acide sulfonique resté libre, et qui, ultérieurement, l'opération continuant, neutralise l'acide sulfonique libéré par la réaction II. Nous empêchons alors la réaction I, à partir du point K, et les indices d'hydroxyle et de saponification doivent décroître ensemble.

Naturellement, cette décroissance sera de plus en plus faible, à mesure que l'on se rapprochera de la valeur zéro pour les indices, puisque les courbes $I_{OH} = f(t)$ sont asymptotiques à l'axe des temps.

Même dans les conditions optima, nous savons qu'il faut un temps très long pour atteindre la fin de la réaction. Après introduction de notre base, nous poursuivrons donc l'opération jusqu'à obtenir seulement des indices d'hydroxyle et de saponification permettant une purification facile de l'éther-oxyde.

Nous avons procédé dans ce sens à divers essais, et nous avons été amenés à adopter le protocole opératoire suivant :

Une fois le point K atteint, nous avons introduit dans la masse de l'ammoniac gazeux sec à pression atmosphérique, pour neutraliser rapidement le catalyseur libre, et ensuite, nous avons continué sous vide l'introduction de ce gaz, par un capillaire réglable par une pince à vis. L'ester intermédiaire n'a pas été saponifié dans ces conditions, et nous avons abouti, au bout de 3 heures, après le point K, à une masse grasse qui contenait :

- 75 % d'oxyde d'hexadécyle;
- 10 % d'ester sulfonique de l'alcool;
- 7,5 % d'hydrocarbure non saturé (évalué comme hydrocarbure correspondant à la déshydratation interne de l'alcool);
- 7,5 % d'alcool restant.

Ce résultat prouve une fois de plus l'existence de l'ester intermédiaire; en outre, le rendement en éther s'est amélioré notablement.

Dès l'introduction du gaz ammoniac, la masse brune devient grise, et au moment de la neutralité,

des mousses légères apparaissent qui ne sont toutefois pas gênantes pour continuer l'opération sous vide.

REMARQUE. — Si on voulait récupérer le catalyseur après l'opération dans un but économique, il faudrait effectuer un premier lavage avec une eau non salée (l'acide p-toluène sulfonique pouvant déplacer l'acide chlorhydrique du chlorure de sodium), avant introduction de l'ammoniac, car l'acide sulfonique libre est difficilement accessible à partir de ses sels.

Le catalyseur pourrait alors être extrait des eaux de lavage, et purifié à nouveau.

Purification de l'éther brut

Elle consistera à éliminer, d'une part, l'ester sulfonique de l'alcool, et, d'autre part, l'alcool lui-même, et éventuellement les produits non saturés. Pour l'ester, une saponification conviendra, donnant un sel alcalin de l'acide sulfonique soluble dans l'eau, et de l'alcool. Pour l'alcool total à éliminer après saponification, la méthode à employer consistera à cristalliser la masse dans les alcools méthylique ou éthylique, où les éthers produits sont peu solubles même à l'ébullition, alors que les alcools gras y sont beaucoup plus. Ce procédé correspondra donc plutôt à une extraction. Par la suite, nous avons trouvé que l'acétone est un solvant bien meilleur encore, car les éthers étudiés y sont notablement solubles à chaud, mais peu à froid, ce qui n'est pas le cas des alcools correspondants (voir paragraphe VI). Quant aux produits éthyléniques présents, ils sont très solubles dans ces trois solvants, et sont par conséquent rapidement éliminés.

D'autre part, le meilleur et le plus simple critère de pureté de l'éther-oxyde, comme d'ailleurs pour beaucoup de corps gras, consiste dans l'obtention d'un produit qui, une fois fondu, reste parfaitement incolore.

V

PRODUCTION DES DIVERS ÉTHERS-OXYDES

Par la méthode que nous avons mise au point, nous avons préparé les éthers-oxydes symétriques dérivés de cinq alcools accessibles à partir des corps gras, dont un non saturé, à savoir :

Dodécanol-1		(alcool laurylique).
Tétradécanol-1		(alcool myristylique).
Hexadécanol-1		(alcool cétylique).
Octadécanol-1		(alcool stéarylique).
Octadécène-9 ol-1	...	(alcool oléylique).

Avant d'appliquer la méthode, il était nécessaire de déterminer dans chaque cas le point K, ceci en faisant les diverses courbes $I_s = f(I_{OH})$. Les graphiques obtenus ont tous accusé la même allure que celui de la figure 5, et les coordonnées des divers points K se sont montrées être sensiblement les mêmes.

D'autre part, il fallait aussi connaître le temps nécessaire pour atteindre ce point. Là encore, nous avons relevé un temps très sensiblement égal pour tous les alcools employés. Nous renvoyons à la partie théorique d'abord pour l'établissement des graphiques $I_s = f(I_{OH})$ qui peut se faire par avance comme nous le montrerons, et ensuite, pour la traduction théorique des deux faits singuliers constatés ci-dessus.

Au sujet de la détermination du temps, il a été nécessaire de se fixer une convention pour l'origine. En effet, pour diminuer les erreurs d'évaluation, nous avons eu jusqu'ici l'habitude de plonger le ballon où se passera la réaction, dans un bain d'huile maintenu à la température désirée, et nous comptons le temps à partir de ce moment. Il faut naturellement un certain temps pour que l'équilibre thermique soit atteint. Il nous a paru par la suite plus logique de laisser cet équilibre s'accomplir avant le temps zéro. Le dégagement d'eau est très vif à ce moment, et après deux ou trois minutes, il cesse pratiquement, et la masse devient homogène (dissolution du catalyseur dans l'alcool). C'est à cet instant que nous avons convenu de noter $t = 0$.

L'établissement aussi exact que possible des courbes $I_{OH} = f(t)$ a été entrepris, et nous avons ainsi repris celui de la courbe se rapportant à l'hexadécanol-1. L'ensemble de ces courbes pour les conditions opératoires optima, constitue le graphique de la figure 17 que nous aurons à reconsidérer dans la deuxième partie de notre exposé.

La température adoptée pour ces productions fut 140°C , le temps pour aboutir au point K fut 105 minutes, et le temps d'introduction de l'ammoniac sous vide fut de trois heures.

Quant aux pressions, elles ont varié de manière à réaliser un vide aussi bas que possible, mais ne provoquant pas l'ébullition de l'alcool à 140°C .

Les divers alcools employés ont été obtenus comme suit :

Dodécanol-1 : alcool pur du commerce redistillé.

Tétradécanol-1 : à partir de queues de distillation d'un alcool laurylique commercial, riche en alcool myristylique (distillation).

Hexadécanol-1 : à partir d'un blanc de baleine épuré et saponifié, l'alcool oléylique ayant été

séparé par cristallisations dans l'alcool méthylique, et la partie solide distillée.

Octadécanol-1 : distillation d'un alcool stéarylique impur du commerce.

Octadécène-9 ol-1 : distillation d'un alcool oléylique commercial.

Di n-dodécyléther $\text{C}^{24}\text{H}^{50}\text{O}$

L'opération a eu lieu à 140°C , sous 18 mm de mercure. Un corps à 80 % environ de pureté a été donné par la masse brute (rendement : 54 %, calculé d'après la quantité théorique d'éther à obtenir). Après une première extraction à l'alcool méthylique, l'éther-oxyde a accusé une pureté de 95 % environ. Le rendement en produit pur fut enfin de 34 %.

Di n-tétradécyléther $\text{C}^{28}\text{H}^{58}\text{O}$

Nous avons opéré à 140°C , sous 2 mm de mercure. La masse brute a accusé une teneur de 80 % environ en éther (rendement : 60 %); après une première extraction à l'alcool méthylique, le produit présentait une pureté de 96-97 %. Le rendement en produit pur fut de 38 %.

Di n-hexadécyléther $\text{C}^{32}\text{H}^{66}\text{O}$

Opération à 140°C sous 1 mm de mercure. Masse brute à 80 % d'éther (rendement : 64 %). Le produit obtenu après la première extraction à l'alcool méthylique a accusé une teneur de 97 % en éther. Le rendement en produit pur fut de 42 %.

Di n-octadécyléther $\text{C}^{36}\text{H}^{74}\text{O}$

Opération à 140°C sous 1 mm de mercure. Masse brute à 80 % d'éther (rendement : 71 %). Pureté après la première extraction à l'alcool méthylique : 98 %. Rendement en produit pur : 46 %.

On peut remarquer que les rendements croissent avec la masse moléculaire de l'alcool. Ceci tient à ce que les éthers sont de moins en moins solubles dans le solvant employé pour les cristalliser, et que, d'autre part, il se forme d'autant moins d'émulsions au cours des lavages, que l'on progresse dans les masses moléculaires.

Di n-octadécényl-9 éther $\text{C}^{36}\text{H}^{72}\text{O}$

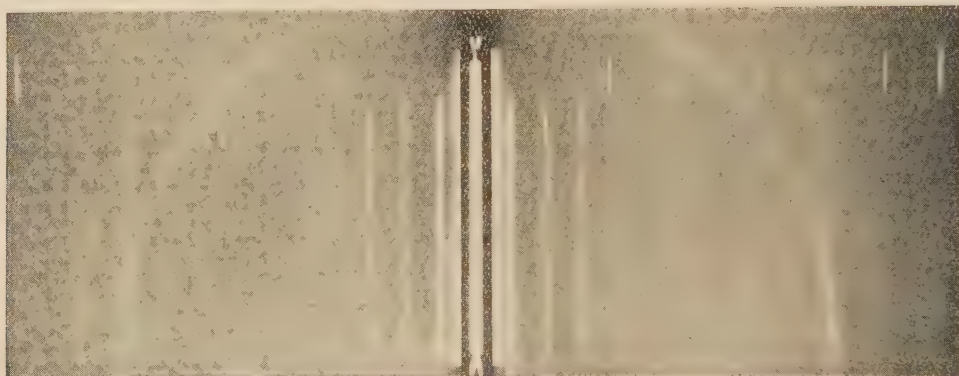
L'opération s'est effectuée ici encore à 140°C , sous 1 mm de mercure. L'extraction de la masse brute (qui présentait une teneur de 75 % en éther) à l'alcool méthylique, n'a conduit qu'à une quantité très faible d'éther-oxyde. L'alcool éthylique convient mieux. Dans ces conditions, nous sommes

arrivés à un rendement de 15 % en produit pur. Ce rendement est faible, et ceci tient au fait, découvert par la suite (voir solubilité des éthers), que l'éther obtenu présente un trouble non filtrable, coexistant avec les cristaux, au moment des cristallisations dans ces deux solvants. Le phénomène est plus accentué dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique. Mais nous avons trouvé qu'il n'a pas lieu avec l'acétone, et ce solvant sera donc bien préférable pour la purification de ce produit.

De plus, nous avons été amenés à remarquer que l'indice d'iode de ce corps, que nous avons déterminé plusieurs fois pour suivre la purification, ne fournit pas la valeur théorique attendue pour

pour leur purification (tableau VI), à diverses températures (la précision de nos mesures est de l'ordre de 1 à 2 %).

Ajoutons que ces corps sont insolubles dans l'eau, et très solubles dans le chloroforme, même à froid. Les solubilités dans l'éther éthylique, le tétrachlorure de carbone et le benzène, tout en restant grandes, diminuent rapidement quand on abaisse la température à laquelle s'opère la dissolution. Le di n-dodécyléther reste cependant très soluble à froid dans tous ces solvants. Le di n-octadécényl-9 éther est très soluble même à froid dans l'éther, le benzène et le chloroforme, mais beaucoup moins dans le tétrachlorure de carbone.



Cristal tournant, anticathode Fe, 7 mA, 30 kV, dist. 91,2 mm, diag. mica, 4 h.

Diagramme de rayons X du di n-tétradécyléther.

le produit pur, dans les conditions opératoires prescrites par les normes. Après 24 heures de contact entre l'échantillon et les réactifs, la valeur trouvée s'est cependant accrue, et nous en avons conclu que la fixation de l'iode sur ce produit, qui peut d'ailleurs exister sous trois formes isomères planes différentes, ne se fait pas quantitativement. Nous avons vérifié que la double liaison de l'alcool n'a pas été affectée au cours de l'éthérisation.

Les cinq éthers préparés ont été soumis à l'analyse élémentaire carbone et hydrogène, pour confirmer que nous avons bien à faire aux corps attendus.

VI

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ÉTHERS PRÉPARÉS

Diverses constantes physiques ont été déterminées et sont rassemblées dans le tableau V.

En outre, nous avons étudié la solubilité de ces éthers dans les divers solvants pouvant convenir

Enfin, nous avons amorcé une étude de ces corps aux rayons X, au laboratoire de M. J.-J. Trillat⁽¹⁾ au C.N.R.S. Nous avons fait les diagrammes des quatre éthers saturés produits. Il semble que ces corps se conforment à la règle établie par M. J.-J. Trillat (27) (28), c'est-à-dire que la grande distance réticulaire des cristaux augmente proportionnellement avec la condensation en carbone. Les recherches sont encore en cours, et permettront dans la suite de fixer d'une manière plus précise et plus complète, les travaux entrepris sur cette question.

Signalons enfin que l'analyse aux rayons X nous a été d'un grand secours pour suivre la purification de ces éthers.

Nous reproduisons ci-dessus, à titre d'exemple, le diagramme obtenu pour le di n-tétradécyléther.

En outre ces corps se sont montrés transparents à la lumière ultra-violet, jusqu'à 2 500 Å.

(1) Nous remercions ici M. J.-J. TRILLAT et M^{me} BARBEZAT pour leur collaboration à ce travail.

TABLEAU V

ÉTHERS	POINTS DE FUSION °C	DENSITÉS	INDICES DE RÉFRACTION	TENSIONS SUPERFICIELLES dynes/cm
Di n-dodécyléther $C^{24}H^{50}O$	32°-33°	$D_4^{36} = 0,8127$	$n_D^{39} = 1,4393$	29,7
Di n-tétradécyléther $C^{28}H^{58}O$	36°-37°	$D_4^{43} = 0,8117$	$n_D^{45} = 1,4422$	29,2
Di n-hexadécyléther $C^{32}H^{66}O$	53°-54°	$D_4^{56} = 0,8110$	$n_D^{58} = 1,4392$	28,2
Di n-octadécyléther $C^{36}H^{74}O$	58°5-59°5	$D_4^{62} = 0,8072$	$n_D^{62} = 1,4400$	28,2
Di n-octadécényl-9 éther $C^{38}H^{72}O$	34°-35°	$D_4^{40} = 0,8112$	$n_D^{38} = 1,4560$	30,1

TABLEAU VI

ÉTHERS	SOLVANTS	TEMPÉRATURE °C	SOLUBILITÉS en grammes p. 100 gram de solvant	OBSERVATIONS
Di n-dodécyléther $C^{24}H^{50}O$	Alcool méthylique	Ebullition 40° 19°	1,81 0,91 0,38	La solubilité décroît rapidement au-dessous du point de fusion.
	Alcool éthylque	Ebullition 34° 20°	10,25 4,66 1,71	Solubilité rapidement décroissante au-dessous du point de fusion.
	Acétone	Ebullition 35° 20° 14° 9°	45 3,25 0,98 0,49	Pratiquement en toutes proportions à l'ébullition. Très peu soluble à 0°. Insoluble à — 20°.
Di n-tétradécyléther $C^{28}H^{58}O$	Alcool méthylique	Ebullition 38° 34° 29°	0,70 0,39 0,21 0,084	Solubilité rapidement décroissante au-dessous du point de fusion. Très peu soluble à 0°.
		Ebullition 40° 30° 22°	2,27 1,13 0,38 0,22	Solubilité rapidement décroissante au-dessous du point de fusion. Très peu soluble à 0°.
		Ebullition 36° 20°	4,65 2,80 1,68	Pratiquement insoluble à 0°.
	Benzène	7°	6,4	Très soluble à chaud.

TABLEAU VI (suite)

Éthers	Solvants	Température °C	Solubilités en grammes p. 100 gram de solvant	Observations
Di n-hexadécyléther $C^{32}H^{66}O$	Alcool méthylique	Ebullition	0,22	Très peu soluble à 0°.
		45°	0,15	
		39°	0,06	
	Alcool éthylrique	Ebullition	0,63	Très peu soluble à 0°.
		39°	0,25	
		34°	0,13	
		30°	0,07	
	Acétone	Ebullition	2,7	Très peu soluble à 0°.
		36°	0,71	
		30°	0,22	
		17°	0,04	
	Benzène	14°	6,9	
		9°	2,3	
Di n-octadécyléther $C^{36}H^{74}O$	Alcool méthylique	Ebullition	0,14	Pratiquement insoluble à 0°.
		50°	0,11	
		47°	0,07	
		44°	0,03	
	Alcool éthylrique	Ebullition	0,5	Pratiquement insoluble à 0°.
		50°	0,3	
		42°	0,1	
		35°	0,04	
	Acétone	Ebullition	1,17	Très peu soluble à 0°.
		38°	0,24	
		34°	0,12	
		27°	0,04	
	Benzène	25°	11,1	
		18°	3,7	
		13°	1,11	
Di n-octadécényl-9 éther $C^{38}H^{78}O$	Alcool méthylique	Ebullition	0,25	On observe un trouble blanc avant cristallisation, existant ensuite avec les cristaux; trouble à 36°, cristaux à 26°. Le liquide trouble n'est pas filtrable. Le point établi pour l'ébullition a été le point de disparition du trouble (peu précis). A 0°, le produit semble peu soluble. Le trouble empêche une détermination précise.
		26°	0,09	
	Alcool éthylrique	Ebullition	1,2	On constate le même phénomène mais moins accentué. Trouble à 50°, cristaux à 30°. Trouble à 30°, cristaux à 25°. Très peu soluble à 0°. Le trouble empêche une détermination nette.
		30°	0,64	
		25°	0,3	
	Acétone	Ebullition	2,6	Pas de trouble.
		26°	1,02	
		16°	0,32	
		10°	0,17	
		5°	0,06	

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION D'ÉTHÉRIFICATION

NOTATIONS

Les conventions d'écriture et les symboles suivants ont été adoptés au cours de l'exposé qui va suivre :

Les symboles ou ensembles de symboles entre crochets [] désigneront la masse moléculaire ou la somme des masses moléculaires exprimées en grammes, attachées à ces symboles. Seuls les signes négatifs seront spécifiés à l'intérieur des crochets.

L'ensemble [KOH] représentera exceptionnellement la masse moléculaire de la potasse caustique exprimée en milligrammes.

R désignera le radical attaché à la fonction alcool. L'alcool sera donc représenté par [ROH].

Ω désignera le radical attaché à la fonction OH de l'acide catalyseur, lequel s'écrira [Ω OH] (notation justifiée par le fait que nous ignorons le point de scission de cet acide au cours de sa réaction avec l'alcool; nous rappelons que Polanyi et Szabo (29) ont montré que les esters dérivant d'acides et d'alcools aliphatiques s'hydrolysent avec rupture de la liaison carbone-oxygène, le carbone envisagé étant celui de la fonction acide).

P désignera la masse moléculaire de l'alcool. $P = [ROH]$.

C désignera la masse moléculaire du catalyseur. $C = [Ω OH]$.

γ désignera la concentration initiale des corps réagissants; ce sera le rapport du nombre de molécules d'alcool mises en œuvre, au nombre de molécules de catalyseur employées.

Pour les indices, nous conserverons les notations précédemment adoptées, c'est-à-dire :

I_{OH} = indice d'hydroxyle,

I_s = indice de saponification,

en mentionnant qu'il s'agit ici d'indices quelconques.

$I_{OH} th$, $I_s th$ seront les indices des corps purs.

Les notations employées d'une façon plus restreinte seront spécifiées au cours de l'exposé.

Rappelons enfin que les indices mesurés sont ceux de la phase grasse de la masse réactionnelle,

c'est-à-dire de la masse débarrassée de l'acide sulfonique libre qui est soluble dans l'eau, et anhydre.

VII

SIGNIFICATION DE LA RECTITUDE DES COURBES

$I_s = f(I_{OH})$ ET DÉTERMINATION DE k

Signification de la rectitude des courbes $I_s = f(I_{OH})$

Par simple considération des divers graphiques $I_s = f(I_{OH})$ et dans le cas $\gamma = 2$, nous pouvons écrire immédiatement :

$$I_s = (I_{OH} th - I_{OH}) k \quad [1]$$

le coefficient k de pente de la droite étant pris positivement.

Envisageons maintenant les deux réactions rendant compte de l'éthérification des alcools primaires aliphatiques supérieurs, catalysée par les acides para-alkylaryl sulfoniques, en nous plaçant toujours dans le cas $\gamma = 2$.



et en sachant que la vitesse de la réaction (I) est supérieure à celle de la réaction (II).

Considérons alors la masse en évolution, à un certain instant t quelconque, et soient x le nombre de molécules d'alcool ayant réagi dans la réaction (I) et y le nombre de molécules d'alcool ayant réagi dans la réaction (II), le nombre total de molécules d'alcool mis en œuvre étant 2, et le nombre total de molécules d'acide sulfonique employé étant 1.

A l'instant t , la phase grasse initiale, qui était $2 [ROH]$, s'est augmentée par la réaction (I) de :

$$x [\Omega OH] - x [H_2O] = x [\Omega - H]$$

et a perdu par la réaction (II) :

$$y [\Omega OH].$$

La masse grasse à l'instant t , que nous noterons m , est alors :

$$m = 2 [ROH] + x [\Omega - H] - y [\Omega OH] \quad [2]$$

D'autre part, d'après la définition même des indices d'hydroxyle et de saponification, nous avons :

$$I_{OH} = I_{OH} \text{ th. } \frac{\text{masse d'alcool}}{\text{masse totale}}$$

$$I_s = I_s \text{ th. } \frac{\text{masse d'ester}}{\text{masse totale}}$$

ce qui donne à l'instant t :

$$I_{OH} = \frac{[KOH]}{[ROH]} \cdot \frac{(2-x-y) [ROH]}{m} =$$

$$= [KOH] \cdot \frac{(2-x-y)}{m}$$

$$I_s = \frac{[KOH]}{[\Omega OR]} \cdot \frac{(x-y) [\Omega OR]}{m} = [KOH] \cdot \frac{(x-y)}{m}$$

Appliquons alors à ces expressions, la relation [1] :

$$[KOH] \cdot \frac{(x-y)}{m} =$$

$$= k \left[\frac{[KOH]}{[ROH]} - [KOH] \cdot \frac{(2-x-y)}{m} \right]$$

$$[ROH] \cdot (x-y) = k \left[m - (2-x-y) \cdot [ROH] \right]$$

$$\frac{m}{2P} = \frac{[ROH] \cdot I_{OH} \text{ th}}{2 [KOH] - I_{OH} \text{ th} \cdot k [2C - [H^2O]] + I_{OH} [k \cdot (2C - [H^2O]) - [H^2O]]}$$

d'où l'on tire, en remplaçant m par sa valeur [2] :

$$x \left[k [\Omega OR] - [ROH] \right] =$$

$$= y \left[k [\Omega - R] - [ROH] \right] \quad [3]$$

Cette relation montre que le rapport $\frac{x}{y} = \rho$ est constant, et sa valeur est :

$$\rho = \frac{k [\Omega - R] - [ROH]}{k [\Omega OR] - [ROH]} \quad [4]$$

NOUS CONCLUONS DONC, QUAND $\gamma = 2$, QUE LE RAPPORT DES NOMBRES DE MOLÉCULES D'ALCOOL CONSOMMÉ DANS LES RÉACTIONS (I) ET (II) EST CONSTANT, ET PAR LA, QUE LE RAPPORT DES VITESSES DES DEUX RÉACTIONS EST CONSTANT.

REMARQUES. — En utilisant les masses moléculaires P et C de l'alcool et de l'acide sulfonique, ce rapport des vitesses devient :

$$\rho = \frac{(C - P) k - P}{(C + P - [H^2O]) k - P} \quad [5]$$

Le rapport de la masse grasse initiale à la masse à l'instant t est calculé comme suit :

$$\frac{I_s \cdot m}{[KOH]} = (x - y)$$

$$\frac{I_{OH} \cdot m}{[KOH]} = (2 - x - y)$$

système d'où l'on tire :

$$x = \frac{2 [KOH] + m (I_s - I_{OH})}{2 [KOH]}$$

$$y = \frac{2 [KOH] - m (I_s + I_{OH})}{2 [KOH]}$$

La masse m s'exprime alors, en opérant sur les valeurs P et C des masses moléculaires de l'alcool et de l'acide sulfonique, et en appliquant la relation [2], et toutes réductions faites :

$$m = \frac{2 [2P - [H^2O]] \cdot [KOH]}{2 [KOH] - 2C \cdot I_s + [H^2O] \cdot (I_s - I_{OH})}$$

En faisant le rapport $\frac{m}{2P}$, et en appliquant la relation [1], on trouve :

Dans le cas de l'éthérification de l'hexadécanol-1 ($P = 242$), catalysée par l'acide paratoluène sulfonique ($C = 172$) on trouve expérimentalement $k = 0,25$, et le rapport de la masse grasse à l'instant t , à la masse d'alcool initiale (quelle que soit celle-ci, p par exemple), est donnée par :

$$\frac{m}{p} = \frac{1}{0,864 + 0,00058 I_{OH}}$$

La réaction étant complètement terminée, on aurait : $\frac{m}{p} = \frac{1}{0,864}$ ce qui nous montre que la masse grasse augmente dans cette opération.

Problème inverse

Inversement, posons par hypothèse :

$$x = \rho y \quad [7]$$

avec ρ constant.

Nous avons toujours, à l'instant t , pour la masse m :

$$I_{OH} = \frac{(2 - x - y) \cdot [KOH]}{m}$$

$$I_s = \frac{(x - y) \cdot [KOH]}{m}$$

Exprimons la différence ($I_{OH\ th} - I_{OH}$) :

$$(I_{OH\ th} - I_{OH}) = \frac{[KOH]}{[ROH]} - \frac{(2 - x - y) \cdot [KOH]}{m}$$

et recherchons la relation qui existe entre cette valeur et celle de I_s , en posant $I_s = k(I_{OH\ th} - I_{OH})$, mais en ne faisant aucune hypothèse sur k .

Nous avons :

$$\frac{(x - y) \cdot [KOH]}{m} = k \left[\frac{[KOH]}{[ROH]} - \frac{(2 - x - y) \cdot [KOH]}{m} \right]$$

On tire de cette expression, en remplaçant m par sa valeur donnée par la relation [2] :

$$k = \frac{(x - y) \cdot [ROH]}{x[\Omega\ OR] - y[\Omega - R]}$$

Si l'on applique enfin la relation [7], on obtient :

$$k = \frac{(\rho - 1) \cdot [ROH]}{\rho[\Omega\ OR] - [\Omega - R]} = \frac{(\rho - 1) \cdot P}{\rho(P + C - [H_2O]) - (C - P)} \quad [8]$$

valeur qui est constante pour un alcool et un catalyseur donnés.

DONC, SI LE RAPPORT DES VITESSES DES DEUX RÉACTIONS EST CONSTANT, IL EXISTE ENTRE L'INDICE DE SAPONIFICATION ET L'INDICE D'HYDROXYLE DE LA MASSE GRASSE, UNE RELATION LINÉAIRE DE LA FORME :

$$I_s = (I_{OH\ th} - I_{OH}) k, \text{ avec } k \text{ CONSTANT.}$$

Remarquons que l'expression [8] ne nous permet pas, en remplaçant ρ par sa valeur [5], de trouver une valeur théorique de k .

Variations de k et ρ avec les facteurs physico-chimiques

a) *Variations avec la pression.* — Dans le paragraphe III, nous avons montré que la pression est sans influence sur la concordance entre I_{OH} et I_s pris à un même instant, quand on éthérifie l'hexadécanol-1 en présence de l'acide paratoluène sulfonique. Nous avons fait la même constatation à propos de l'éthérification des autres alcools étudiés, catalysés par le même acide sulfonique, et des acides sulfoniques homologues.

Donc, k et ρ sont indépendants de la pression.

b) *Variations avec la température.* — Dans le même paragraphe, nous avons montré que des

variations de température n'influençaient pas cette concordance, toutes choses égales d'ailleurs. Toutes les éthérifications étudiées se sont comportées de façon identique.

c) *Variations avec la concentration initiale des corps réagissants.* — Nous avons effectué avec

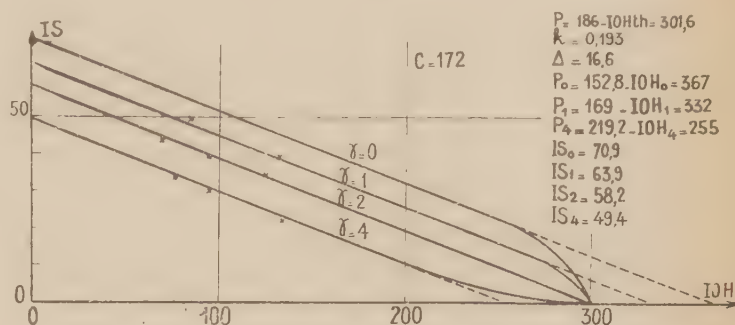


FIG. 6. — Dodécanol-1, acide p-toluène sulfonique.

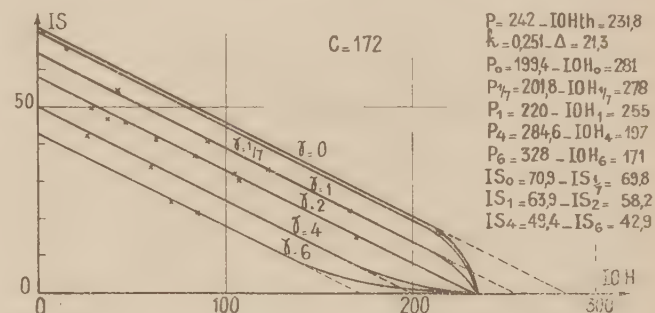


FIG. 7. — Hexadécanol-1, acide p-toluène sulfonique.

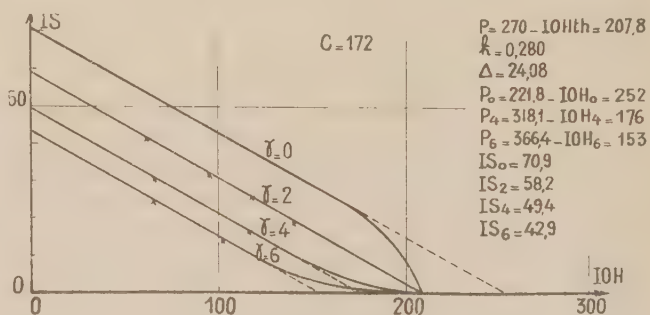


FIG. 8. — Octadécanol-1, acide p-toluène sulfonique.

l'acide p-toluène sulfonique, des éthérifications du dodécanol-1, de l'hexadécanol-1, de l'octadécanol-1, en prenant pour le dodécanol-1 : $\gamma = 1, 2, 4$; pour l'hexadécanol-1 : $\gamma = \frac{1}{2}, 1, 2, 4, 6$; et pour l'octadécanol-1 : $\gamma = 2, 4, 6$. Nous avons reporté sur les graphiques figures 6, 7, 8, les différentes correspondances obtenues dans ces essais entre I_{OH} et I_s .

La considération de ces graphiques nous amène aux conclusions suivantes :

CONSTATATION D'UNE « PÉRIODE D'INDUCTION » REPRÉSENTÉE PAR UN ARC DE COURBE, TOUTES LES FOIS QUE LA CONCENTRATION INITIALE N'EST PAS $\gamma = 2$, SUIVIE D'UNE « PÉRIODE DE RÉACTION NORMALE », OU L'ON RETROUVE UNE DROITE POUR L'ÉQUATION $I_S = f(I_{OH})$, DE MÊME COEFFICIENT DE PENTE k QUE CELLE OBTENUE DANS LE CAS DE LA CONCENTRATION OPTIMUM OU L'ON A UNE DROITE INTÉGRALE.

Ici encore, les variations de pression et de température sont sans influence sur la correspondance entre I_{OH} et I_S .

REMARQUE. — Nous pensons que les parties droites des courbes (dans le cas γ différent de 2) sont plutôt des asymptotes à une droite, à laquelle on peut les assimiler, les arcs de courbe étant vite asymptotiques à la direction envisagée.

d) *Variations avec la masse moléculaire du catalyseur.* — Nous avons cherché à utiliser un catalyseur de masse moléculaire très différente de celle de l'acide p-toluène sulfonique, mais possédant une configuration moléculaire similaire à celle de cet acide, l'identité du radical benzène sulfonique étant respectée.

Nous nous sommes procurés pour cela dans le commerce, un produit détergent riche en corps actif (85 %) constitué par le sel de sodium de l'acide paradodécylbenzène sulfonique obtenu par condensation Friedel et Crafts de dodécène provenant de la polymérisation du propylène, avec du benzène, et sulfonation subséquente.

Nous avons déplacé cet acide sulfonique de son sel, par de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse (les acides alkylaryl sulfoniques à masse moléculaire élevée sont déplaçables de leurs sels par les acides minéraux forts, alors que les termes inférieurs ne le sont pas), et extrait au benzène. Celui-ci a été ensuite évaporé au bain-marie sous vide, en même temps que le peu d'acide chlorhydrique qu'il pouvait contenir. Le sel de sodium, reformé, a été enfin lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole, dans le but d'éliminer les insulfonés.

Le corps obtenu a présenté un poids moléculaire moyen de 338 (acidité ramenée à une fonction acide sulfonique).

Avec ce catalyseur, nous avons fait des essais sur le dodécanol-1 en prenant successivement $\gamma = 2, 4, 6$. Les résultats sont consignés sur le graphique de la figure 9.

De même, avec l'hexadécanol-1 en faisant succes-

sivement $\gamma = 2, 4, 6$, nous avons obtenu le graphique de la figure 10 et avec l'octadécanol-1, en

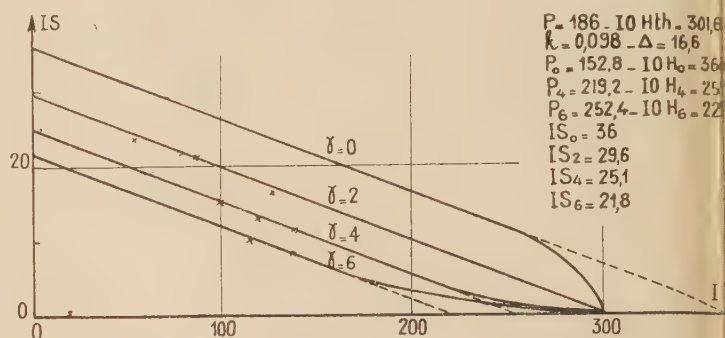


FIG. 9. — Dodécanol-1, catalyseur C = 338.

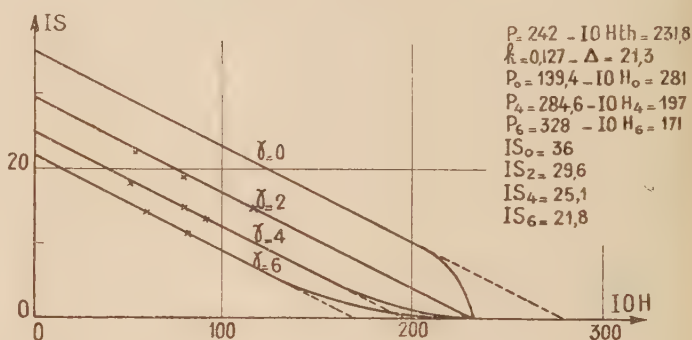


Fig. 10. — Hexadécanol-1, catalyseur C = 338.

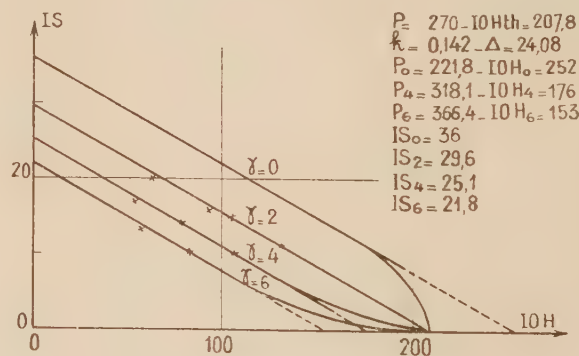


Fig. 11. — Octadécanol-1, catalyseur C = 338.

faisant successivement $\gamma = 2, 4, 6$, nous avons pu construire le graphique de la figure 11.

CES GRAPHIQUES SONT ANALOGUES A CEUX OBTENUS PRÉCÉDEMMENT, MAIS k , ET PAR CONSÉQUENT ρ , ONT VARIÉ DANS DES PROPORTIONS ASSEZ FORTES.

Comme auparavant, nous avons eu l'occasion de noter que des variations de température et de pression étaient sans influence sur la correspondance existant entre les divers indices I_{OH} et I_S .

Détermination de k

Elle résulte de l'examen des résultats expérimentaux.

Sur les divers graphiques obtenus plus haut, prolongeons comme cela a été fait sur les figures, dans le cas où γ est différent de 2, la partie droite des courbes jusqu'à couper l'axe des abscisses.

Nous avons ainsi des points sur cet axe, que l'on peut considérer comme étant les indices d'hydroxyle théoriques d'alcools de masses moléculaires différentes de P , et qui subiraient une éthérification obéissant à la relation [1], c'est-à-dire avec un graphique $I_s = f(I_{OH})$, entièrement représenté par une droite dont le coefficient de pente k serait le même que celui de la droite obtenue avec P , pour $\gamma = 2$.

Naturellement, ces indices d'hydroxyle, les masses moléculaires qui leur correspondent, seront purement fictifs.

Nous avons convenu de les noter : I_{OH}^γ et P_γ , γ étant toujours la concentration initiale avec laquelle ces quantités varient.

Dans le tableau VII, nous avons reporté les valeurs I_{OH}^γ et P_γ obtenues avec le dodécanol-1, l'hexadécanol-1 et l'octadécanol-1, avec l'acide p-toluène sulfonique; avec le dodécanol-1, l'hexadécanol-1 et l'octadécanol-1 et notre nouveau cata-

paranonyl et paradodécyl benzène sulfoniques, avec un peu d'acide disulfoniques dérivés de ces corps, son poids moléculaire moyen ramené à une fonction acide étant de 237. (Le graphique $I_s = f(I_{OH})$

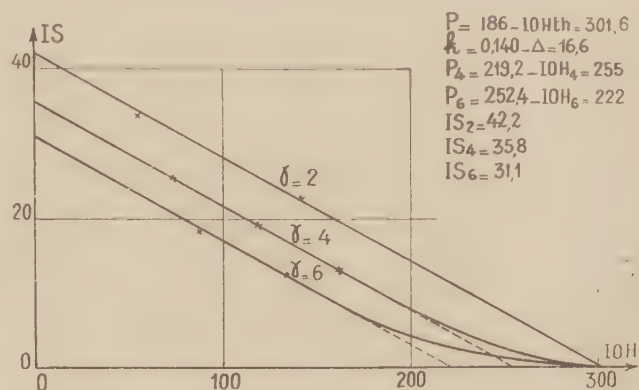


FIG. 12. — Dodécanol-1, catalyseur C = 237.

lyseur à ce catalyseur et au dodécanol-1, est représenté figure 12 pour $\gamma = 2, 4, 6$.) Dans la colonne de droite, nous avons marqué les valeurs de k .

ON CONSTATE QUE LES VALEURS I_{OH}^γ ET P_γ SONT CONSTANTES, AUX ERREURS D'EXPÉRIENCE PRÈS, QUEL QUE SOIT LE CATALYSEUR.

TABLEAU VII

ALCOOLS	CATALYSEURS (poids moléculaires)	I α				P γ				k
		VALEURS DE γ				VALEURS DE γ				
		1	2	4	6	1	2	4	6	
Dodécanol-1	172	334	297	250	—	168	188	224	—	0,189
	237	—	300	252	219	—	187	222	256	0,140
	338	—	299	252	220	—	187	222	255	0,100
Hexadécanol-1	172	251	229	198	175	223	245	283	320	0,250
	338	—	236	192	170	—	237	292	330	0,125
Octadécanol-1	172	—	205	176	150	—	273	318	374	0,285
	338	—	204	175	153	—	275	320	366	0,141

lyseur; et en outre, avec le dodécanol-1 et un catalyseur à haut poids moléculaire différent du précédent, provenant d'un produit détergent qui contenait les sels de sodium d'un mélange d'acides

Nous avons, à partir de ces valeurs, construit les graphiques $P = \varphi(\gamma)$, représentés figure 13, pour les différents alcools et catalyseurs étudiés.

Nous obtenons toujours des droites.

IMMÉDIATEMENT, NOUS POUVONS DIRE QUE LORSQUE γ DÉCROÎT, P_γ , ET PAR CONSÉQUENT, L'INDICE DE SAPONIFICATION ATTEINT QUAND LA RÉACTION EST

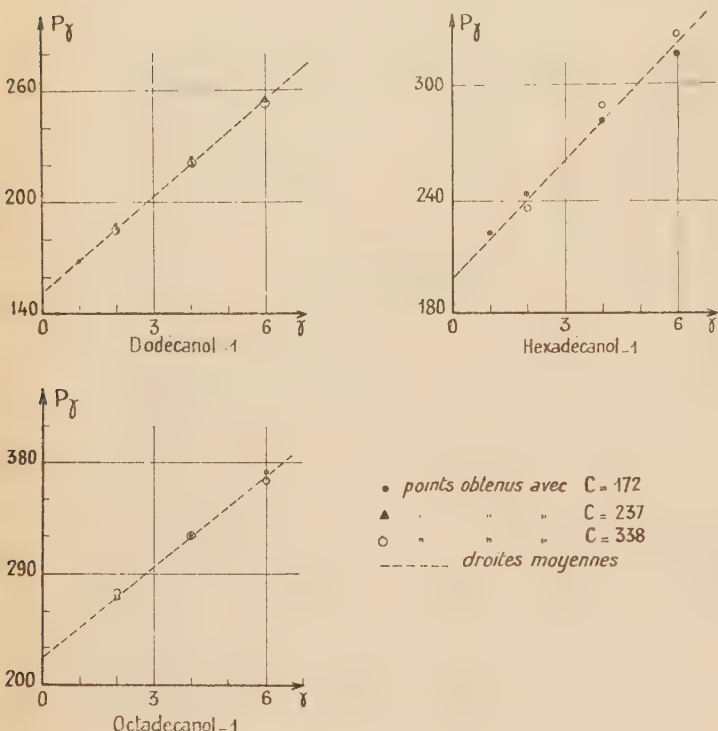


Fig. 13. — Graphiques $P_\gamma = \varphi(\gamma)$.

COMPLÈTEMENT TERMINÉE, TENDENT CHACUN VERS UNE LIMITE, CELLE DE P_γ ÉTANT DONNÉE PAR LES GRAPHIQUES POUR $\gamma = 0$; ELLE EST CONSTANTE POUR UN ALCOOL DÉTERMINÉ. LA VALEUR DES INDICES DE SAPONIFICATION FINAUX ET DE P_γ VARIERA DE MOINS EN MOINS A MESURE QUE γ TENDRA VERS ZÉRO.

TABLEAU VIII

ALCOOLS	CATALYSEURS (poids moléculaires)	Δ
Dodécanol-1	172	17
	237	17
	338	16,7
Hexadécanol-1	172	19,7
	338	21,7
Octadécanol-1	172	25
	338	23,5

C'est bien là le fait que nous avons constaté au cours de nos expériences (voir graphique de la fig. 5).

Nous pouvons dans chaque cas, calculer d'après les graphiques, le coefficient de pente, que nous noterons Δ , des droites $P_\gamma = \varphi(\gamma)$. Les valeurs trouvées sont consignées dans le tableau VIII.

NOUS CONSTATONS TOUT D'ABORD QUE Δ PARAÎT ÊTRE CONSTANT, POUR UN ALCOOL DÉTERMINÉ, QUEL QUE SOIT LE CATALYSEUR.

De plus, si nous faisons le produit Ck de la masse moléculaire du catalyseur par k trouvé, nous observons que ce produit est toujours égal à 2Δ , c'est-à-dire, en somme, à la différence des masses moléculaires données par la droite $P_\gamma = \varphi(\gamma)$, pour deux valeurs quelconques de γ différentes de deux unités.

$$\Delta = \frac{Ck}{2} \quad [9]$$

Le tableau IX résume ces constatations. (Nous avons pris pour Δ la valeur moyenne des valeurs trouvées.)

TABLEAU IX

	CATALYSEURS (poids moléculaires)	2Δ	Ck
Dodécanol-1	172	33,8	32,5
	237	»	33,2
	338	»	33,8
Hexadécanol-1	172	41,4	43
	338	»	42,25
Octadécanol-1	172	48,4	49
	338	»	47,7

MAIS PUISQUE Δ EST INDÉPENDANT DE C , C'EST DONC QUE k CONTIENT C AU DÉNOMINATEUR DANS SA FORMULE.

Enfin, d'après ce que nous venons de voir, nous pouvons écrire :

$$P_\gamma - P_{(\gamma-2)} = 2\Delta = \text{Cte.}$$

Pour un alcool donné, et pour tous les catalyseurs acides para alkylaryl sulfoniques, relation

qu'il est toujours possible de formuler, puisque Δ dépend de P :

$$P\gamma - P(\gamma - 2) = P\lambda,$$

λ étant un coefficient.

D'où : $2\Delta = Ck = P\lambda,$

ce qui donne :

$$k = \frac{P}{C} \lambda \quad [10]$$

Or, l'expérience montre, à partir des essais effectués sur le dodécanol-1, l'hexadécanol-1, l'octadécanol-1, avec les différents catalyseurs employés, que λ est un coefficient constant, comme on le voit sur le tableau X, où nous avons rassemblé pour ces alcools et catalyseurs, les valeurs de $\frac{C}{P}$, k trouvées, et λ trouvées.

TABLEAU X

ALCOOLS	CATALYSEURS (poids moléculaires)	$\frac{C}{P}$	k	λ
Dodécanol-1	172	0,924	0,189	0,175
	237	1,274	0,140	0,178
	338	1,817	0,100	0,181
Hexadécanol-1 . .	172	0,710	0,250	0,1775
	338	1,396	0,125	0,1745
Octadécanol-1 . . .	172	0,637	0,285	0,181
	338	1,252	0,141	0,176

AINSI ON PEUT CONCLURE DE CETTE ÉTUDE, QUE k EST PROPORTIONNEL A P , ET INVERSEMENT PROPORTIONNEL A C , ET DÉPEND EN OUTRE D'UN COEFFICIENT QUI APPARAÎT CONSTANT POUR LES ALCOOLS ALIPHATIQUES PRIMAIRES SATURÉS, DONT L'ÉTHÉRIFICATION EST CATALYSÉE PAR DES ACIDES PARA-ALKYLARYL SULFONIQUES.

La considération des divers graphiques $I_s = f(I_{OH})$ nous enseigne que le rendement en éther-oxyde sera d'autant meilleur que k sera plus petit. La formule [10] ajoute que ceci aura lieu, si l'on utilise un catalyseur de masse moléculaire élevée.

Enfin, nous avons comme autre ressource, pour améliorer le rendement en éther-oxyde, d'opérer en faisant γ assez grand, mais nous sommes limités comme nous avons eu l'occasion de le voir au cours des chapitres antérieurs, par le fait qu'à des

accroissements de γ , correspondent des temps de réaction de plus en plus longs.

La condition optimum de concentration fixée par nous, c'est-à-dire $\gamma = 2$, est celle à appliquer, pour opérer dans le temps minimum sans risque de réactions secondaires, comme c'est le cas lorsqu'on utilise une valeur de γ inférieure à 2, tout en ayant un rendement en éther-oxyde satisfaisant.

REMARQUE. — Notons que nous avons, sur les graphiques $I_s = f(I_{OH})$ utilisé sur chacun des axes de coordonnées une même unité, le milligramme de potasse caustique, par définition même des indices. Naturellement, si les résultats étaient exprimés avec d'autres unités, différentes suivant les axes, le coefficient k serait affecté d'un facteur constant, rendant compte de ce changement d'unités.

VIII

COUPLE CHIMIQUE. COEFFICIENT CARACTÉRISTIQUE

Nous appellerons « couple chimique » tout système réactionnel présentant un schéma analogue à celui de l'éthérification des alcools catalysée par les acides alkylaryl sulfoniques, c'est-à-dire comportant deux réactions couplées, et mettant en œuvre un corps A figurant pour deux molécules dans la réaction globale, dont une partie réagit sur un corps catalyseur B figurant pour une molécule dans la réaction globale, en éliminant une certaine quantité d'un corps Z, prenant naissance aux dépens des parties actives des groupements fonctionnels des corps A et B; le reste des molécules s'associe pour former un composé intermédiaire AB qui réagit à son tour sur une autre partie du corps A, pour fournir, d'une part, un corps AA, qui apparaît comme étant le simple résultat de la condensation des molécules du corps A entre elles deux à deux, avec une élimination de une molécule du corps Z pour deux molécules du corps A, et restituer, d'autre part, une partie du corps catalyseur B. Il est bien entendu qu'il faut de plus que le groupement fonctionnel du corps A contienne l'atome ou le groupement d'atomes constituant la partie active du groupement fonctionnel du corps B, de façon à ce que la formation de ce dernier corps puisse avoir lieu lors de la seconde réaction. Les deux réactions dépendent ainsi l'une de l'autre, le corps catalyseur B restitué au cours de la deuxième réaction, réagissant à nouveau par le système de la première, sur le corps A.

Reprenons la formule [10] et faisons $P = C$. Dans ces conditions $k = \lambda =$ constante, et devient

ainsi indépendant des masses moléculaires des corps réagissants.

Ceux-ci étant caractérisés au point de vue fonctionnel et faisant partie de séries déterminées, si λ peut être constant, comme nous l'avons observé, il représentera ainsi, dans ce cas, une caractéristique du couple chimique envisagé.

C'est la raison pour laquelle nous l'appellerons « *Coefficient caractéristique du couple chimique* ».

Sa valeur, pour les alcools aliphatiques primaires saturés s'éthérifiant par le jeu des acides p-alkylaryl sulfoniques, est constante et égale à 0,178.

En effet, nous avons trouvé, pour l'hexadécanol-1 ($P = 242$) éthérifié par l'entremise de l'acide p-toluène sulfonique ($C = 172$) : $k = 0,25$; si l'on fait le produit :

$$\frac{1}{I_{OH}} \cdot \frac{1}{k} \text{ on obtient :}$$

$$\frac{P}{[KOH]} \cdot \frac{1}{k} = 0,0172 = \text{très sensiblement } \frac{C}{10\,000},$$

d'où l'on tire, en remplaçant k par sa valeur $\frac{P}{C} \lambda$:

$$\lambda = \frac{1}{5,6} = 0,178 \quad [11]$$

$$\text{et} \quad k = \frac{P}{C} \cdot \frac{1}{5,6} \quad [12]$$

EN RÉSUMÉ, λ EST COMME LE REFLET DES PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES ET DES ACTIONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES DES CORPS EN PRÉSENCE DANS LE COUPLE, L'ÉVOLUTION DE CELUI-CI, UNE FOIS λ FIXÉ, SE FAISANT UNIQUEMENT PAR LE JEU DES MASSES MOLÉCULAIRES ET DE LA CONCENTRATION.

IX

CONSÉQUENCES DES DONNÉES THÉORIQUES ACQUISES

1° *Limite de φ , dans le cas où P et C égaux, augmentent indéfiniment*

Faisons dans la formule [5] donnant φ , C et P égaux; k prend la valeur constante λ ; si de plus, C et P tendent vers $+\infty$, nous obtenons aux limites :

$$\lim. \varphi = - \frac{1}{(2\lambda - 1)}$$

2° *Valeurs de Δ , P_0 , P_γ , I_{OH}^0 , et I_{OH}^γ*

D'après les différents graphiques $P_\gamma = \varphi(\gamma)$ de la figure 13 il est facile de connaître les formules

donnant ces valeurs. Nous avons, en appliquant les formules [9] et [10] :

$$\Delta = \frac{P\lambda}{2} \quad [13]$$

$$P_0 = P - 2\Delta = P - Ck = P(1 - \lambda) \quad [14]$$

$$P_\gamma = P_0 + \Delta\gamma = P + \Delta(\gamma - 2) =$$

$$= \frac{2P + Ck(\gamma - 2)}{2} = \frac{P[2 + \lambda(\gamma - 2)]}{2} \quad [15]$$

d'où l'on tire I_{OH}^0 et I_{OH}^γ :

$$I_{OH}^0 = \frac{[KOH]}{P_0} = \frac{[KOH]}{P(1 - \lambda)} \quad [16]$$

$$I_{OH}^\gamma = \frac{[KOH]}{P_\gamma} = \frac{2[KOH]}{P[2 + \lambda(\gamma - 2)]} \quad [17]$$

Toutes ces formules sont indépendantes de C et c'est bien là ce que nous avons constaté.

3° *Valeurs des indices de saponification, correspondant à des réactions complètement terminées*

Ce seront les valeurs données par l'intersection des différentes droites des graphiques $I_s = f(I_{OH})$, avec l'axe des ordonnées. Nous les noterons I_s^γ .

$$I_s^\gamma = I_{OH}^\gamma \cdot k = \frac{[KOH]}{P_\gamma} \cdot k.$$

En combinant la formule [15] et cette relation, nous obtenons :

$$I_s^\gamma = \frac{2[KOH] \cdot \lambda}{C[2 + \lambda(\gamma - 2)]} \quad [18]$$

d'où nous tirons les valeurs particulières :

$$I_{s^2} = \frac{[KOH] \cdot \lambda}{C} \quad [19]$$

$$I_{s^0} = \frac{[KOH] \cdot \lambda}{C(1 - \lambda)} = I_{s^2} \cdot \frac{1}{(1 - \lambda)} \quad [20]$$

Ces formules sont indépendantes de P .

NOUS CONCLUONS, PUISQUE QUEL QUE SOIT L'ALCOOL (DANS LA SÉRIE ENVISAGÉE ET POUR UNE SÉRIE DE CATALYSEURS DONNÉE) LES INDICES DE SAPONIFICATION FINAUX DES GRAPHIQUES $I_s = f(I_{OH})$ SONT CONSTANTS, QUE CES GRAPHIQUES VARIENT SUIVANT LES ALCOOLS PAR SIMPLE DÉPLACEMENT DE LEUR ENSEMBLE SUR L'AXE DES ABSCISSES.

INVERSEMENT, SI NOUS FAISONS VARIER C, L'ENSEMBLE DES GRAPHIQUES SE DÉPLACERA SEULEMENT SUR L'AXE DES ORDONNÉES.

Nous donnons dans le tableau XI, les valeurs calculées et trouvées expérimentalement, pour le

TABLEAU XI

ALCOOLS	γ	TROUVÉS		CALCULÉS	
		P_{γ}	$I_{OH\gamma}$	P_{γ}	$I_{OH\gamma}$
Dodécanol-1	0	150,7	371	152,8	367
Trouvé : 16,9	1	168	334	169	332
Δ	2	187	298	186	301,6
Calculé : 16,6	4	222,7	251	219,2	255
	6	255	219,5	252,4	222
Hexadécanol-1	0	201	278,6	199,4	281
Trouvé : 20,7	1	223	251	220	255
Δ	2	240,5	232,5	242	231,8
Calculé : 21,3	4	295,5	195	284,6	197
	6	324	172,5	328	171
Octadécanol-1	0	223	251	221,8	252
Trouvé : 24,2	1	—	—	—	—
Δ	2	273,5	204,5	270	207,8
Calculé : 24,08	4	319	175,5	318,1	176
	6	369,5	152	366,4	153

dodécanol-1, l'hexadécanol-1, et l'octadécanol-1, des poids moléculaires fictifs ou réels P_{γ} (moyennes

TABLEAU XII

INDICES DE SAPONIFICATION FINAUX	CALCULÉS	TROUVÉS		
		Dodé- canol-1	Hexadé- canol-1	Octadé- canol-1
$I_{S\gamma}$ { $\gamma = 0...$	70,9	—	68	—
$\gamma = 1...$	63,9	66	63	—
$\gamma = 2...$	58,2	58	57,5	59,5
$\gamma = 4...$	49,4	48,5	49	50
$\gamma = 6...$	42,9	—	41	43,5

des valeurs trouvées) avec $\gamma = 1, 2, 4, 6$; et P_0 (moyennes des valeurs trouvées), auxquelles nous joignons les indices d'hydroxyle $I_{OH\gamma}$ correspondants, et enfin Δ (moyennes des valeurs trouvées).

Les valeurs de P_0 ont été établies à partir des graphiques $P_{\gamma} = \varphi(\gamma)$. Celles des différents P_{γ} ont été établies à partir des graphiques $I_S = f(I_{OH})$, d'après l'indice d'hydroxyle théorique fictif trouvé expérimentalement.

Enfin les valeurs des indices de saponification finaux trouvées et calculées, sont données dans le tableau XII pour la série des alcools aliphatiques primaires saturés, éthérifiés en présence de l'acide p-toluène sulfonique.

X

APPLICATION DES DIFFÉRENTS RÉSULTATS THÉORIQUES OBTENUS AU TÉTRADÉCANOL-1 ET A L'OCTADÉCÈNE-9 OL-1

Jusqu'ici, nous avons, à partir de faits expérimentaux fournis par l'éthérification du dodécanol-1, de l'hexadécanol-1 et de l'octadécanol-1 catalysée par des acides p-alkylaryl sulfoniques, établi di-

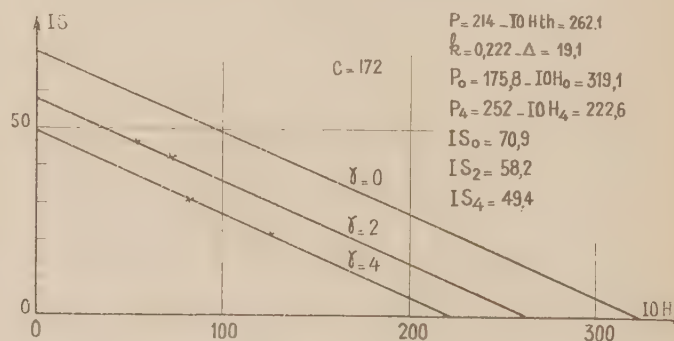


Fig. 14. — Tétradécanol-1, acide p-toluène sulfonique.

verses relations théoriques, constituant une généralisation des phénomènes constatés, tout au moins dans la série des alcools et des acides que nous avons employés.

Montrons maintenant que cette généralisation est justifiée, en vérifiant les divers résultats théoriques, par leur application à l'éthérification du tétradécanol-1 et de l'octadécène-9 ol-1 (alcool oléylique), catalysée par l'acide p-toluène sulfonique.

Pour cela, nous avons déterminé, à l'aide de nos formules, les diverses données relatives à ces alcools permettant de construire les graphiques $I_S = f(I_{OH})$, et placé ensuite sur ceux-ci, les divers points expérimentaux obtenus.

Tétradécanol-1

$P = 214$	$I_{S^2} = 58,2$	$I_{OH\ th} = 262,1$
$k = 0,222$	$I_{S^4} = 49,4$	$I_{OH^4} = 222,6$
$\Delta = 19,1$	$I_{S^0} = 70,9$	$I_{OH^0} = 319,1$

Le graphique construit à partir de ces données est représenté figure 14.

Les points expérimentaux trouvés y sont consignés. Nous voyons qu'ils coïncident parfaitement avec les points théoriques.

Octadécène-9 ol-1

$P = 268$	$I_{S^2} = 58,2$	$I_{OH}^{th} = 209,3$
$k = 0,278$	$I_{S^1} = 49,4$	$I_{OH^1} = 177,7$
$\Delta = 23,9$	$I_{S^0} = 70,9$	$I_{OH^0} = 255,3$

Le graphique de la figure 15 représente la construction que l'on obtient à partir de ces nombres.

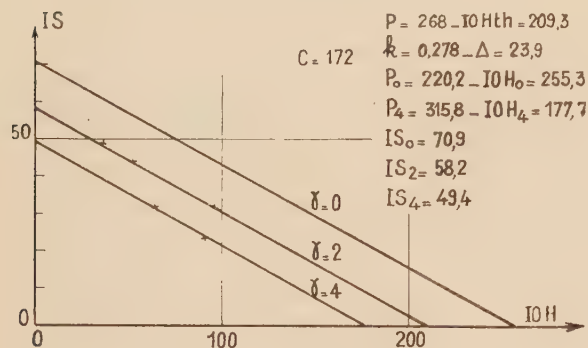


FIG. 15. — Octadécène-9 ol-1, acide p-toluène sulfonique.

Les points expérimentaux coïncident encore très bien avec les points théoriques.

L'emploi de catalyseurs acides p-alkylaryl sulfonique de masse moléculaire élevée a aussi donné des résultats conformes à la théorie, pour ces deux alcools.

Notons que l'octadécène-9 ol-1 présente une anomalie due à sa double liaison, par rapport à la série des alcools aliphatiques primaires saturés. Mais celle-ci se trouve suffisamment loin du groupement fonctionnel, pour ne pas apporter des perturbations dans l'application des règles applicables à ces alcools.

De plus, il est difficile dans tous les cas, d'atteindre correctement les environs de la limite des indices I_S , car, comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, il se forme dans les conditions où l'on opère, beaucoup de composés éthyléniques, et la présente théorie ne fait pas intervenir ce phénomène.

DONC, NOUS CONCLUONS QUE LES RÉSULTATS THÉORIQUES PRÉCÉDEMMENT ACQUIS, PRÉSENTENT BIEN UN CARACTÈRE DE GÉNÉRALITÉ, TOUT AU MOINS EN CE QUI CONCERNE LES ALCOOLS ALIPHATIQUES PRIMAIRES ET LES ACIDES P-ALKYLARYL SULFONIQUES.

XI

ETUDE DE LA FONCTION φ ET DES RENDEMENTS EN ÉTHER-OXYDE ET ESTER

Etude de la fonction φ , dans le cas $\gamma = 2$.

Reprenons l'expression générale [5], fournissant la valeur de φ :

$$\varphi = \frac{(C - P) k - P}{[C + P - [H^2O]] k - P}$$

et appliquons-lui la formule [10]; nous trouvons :

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{C(\lambda - 1) - P\lambda}{C(\lambda - 1) + [P - [H^2O]] \lambda} \\ &= \frac{(C - P)\lambda - C}{[C + P - [H^2O]] \lambda - C} \quad [21] \end{aligned}$$

λ étant constant, dans une série d'alcools et une série de catalyseurs données, nous voyons que φ est représenté en fonction de P et C , par des hyperboles. Rappelons qu'au point de vue chimique, φ ne saurait être inférieur à 1.

L'étude mathématique de cette fonction (variations suivant P , C , et λ) conduit aux conclusions suivantes (nous envisagerons toujours le cas $\gamma = 2$) :

Pour obtenir un bon rendement en éther-oxyde, il faut employer des alcools aliphatiques primaires saturés à masse moléculaire aussi faible que possible, pour un catalyseur déterminé, ou, si l'on se fixe un alcool, employer un catalyseur de masse moléculaire aussi élevée que possible. Il est entendu que les variations de masse moléculaire envisagées porteront toujours sur une partie de la molécule où la fonction réagissante n'est pas modifiée par substitution ou action de voisinage. Enfin, mathématiquement, le cas $\lambda > 1$ paraît devoir être toujours exclus.

L'étude du cas $1 > \lambda > 0$, qui s'applique aux corps que nous avons expérimentés, montre que la fonction φ prend une valeur infinie pour un alcool de masse moléculaire $P = 809,2$, éthérifié en présence de l'acide p-toluène sulfonique ($C = 172$), soit un alcool aliphatique primaire saturé à 56 atomes de carbone (fig. 16). Au delà, il nous est impossible de savoir quel sera le comportement de la réaction. Des alcools à masse moléculaire plus élevée pourront cependant être encore éthérifiés suivant les règles établies, si nous augmentons la masse moléculaire du catalyseur.

La valeur de P trouvée est donnée par la formule générale :

$$P = \frac{C - \lambda [C - [H^2O]]}{\lambda} \quad [22]$$

obtenue en égalant à zéro le dénominateur de l'expression [21]..

Nous avons donc :

$$k = \frac{P}{E}$$

Autrement dit, la valeur de k , lorsque φ est infini, sera égale au quotient de la masse moléculaire de l'alcool rendant φ infini, par la masse moléculaire de l'ester correspondant.

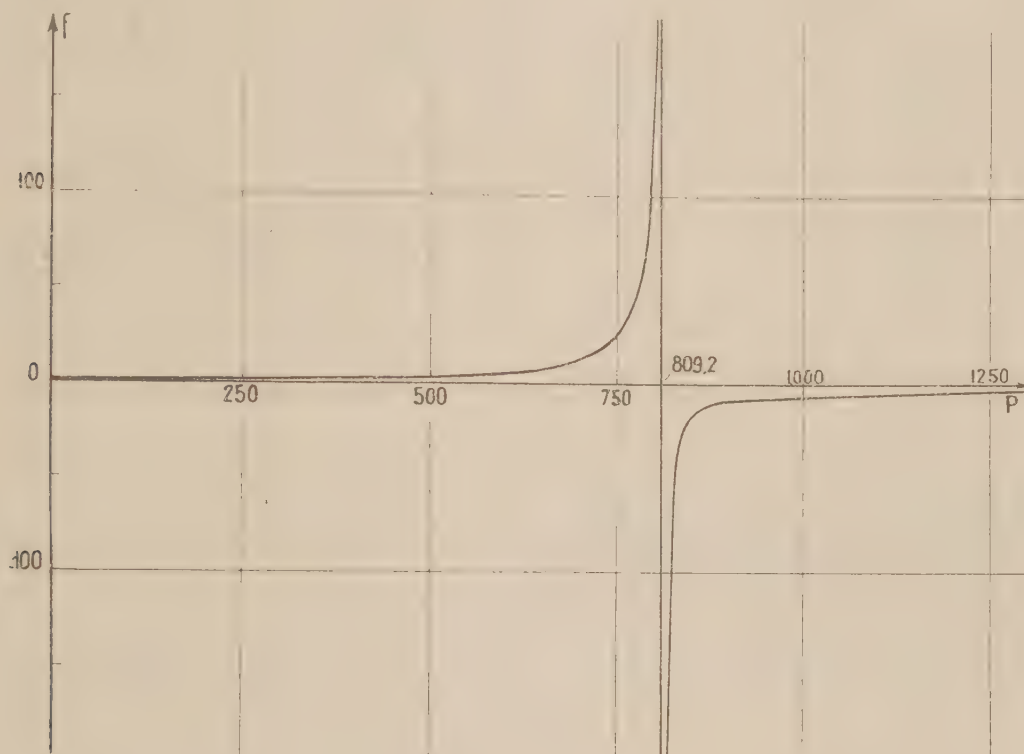


FIG. 16. — Graphique $\varphi = f(P)$, acide p-toluène sulfonique. Alcools aliphatiques primaires saturés.

L'application de la formule [12] à la formule [5] donne pour φ (acide p-toluène sulfonique et alcools aliphatiques primaires saturés) :

$$\varphi = \frac{-P - 4,6 C}{P - [H^2O] - 4,6 C} \quad [23]$$

Remarque sur la valeur de I_{S_2}

Reprenons l'équation [5] et appelons E , la valeur $C + P - [H^2O]$, qui représente la masse moléculaire de l'ester intermédiaire.

Nous avons :

$$\varphi = \frac{(C - P) k - P}{Ek - P} \quad [24]$$

Si φ devient infini, à C et λ constants, E , k , et P , prendront les valeurs particulières E_∞ , k_∞ , et P_∞ . Ces valeurs seront celles qui rendent nul le dénominateur de la formule [24].

Nous savons de plus que :

$$I_{S_2} = I_{OH} \text{ th} \cdot k = \text{Cte}$$

pour un catalyseur donné, dans la série des acides alkylaryl sulfoniques, quel que soit l'alcool aliphatique primaire saturé, d'où, dans le cas envisagé :

$$I_{S_2} = \frac{[KOH]}{P_\infty} \cdot k_\infty = \frac{[KOH]}{P_\infty} \cdot \frac{P_\infty}{E_\infty} = \frac{[KOH]}{E_\infty}$$

CET INDICE EST CONSTANT POUR TOUS LES ALCOOLS ALIPHATIQUES PRIMAIRES SATURÉS ÉTHÉRIFIÉS EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR DONNÉ, ET NOUS VOYONS QUE SA VALEUR EST CELLE DE L'INDICE DE SAPONIFICATION DE L'ESTER CORRESPONDANT A L'ALCOOL DONT LA MASSE MOLÉCULAIRE REND φ INFINI, POUR CE CATALYSEUR.

Nous pouvons donner une formule générale pour E_x ; en effet :

$$E_x = P_\infty + C - [H^2O]$$

et en appliquant la relation [22], qui donne la valeur générale de P_x , nous avons :

$$E_\infty = \frac{C}{\lambda} \quad [25]$$

Avec $C = 172$, et pour les alcools aliphatiques primaire saturés ($\lambda = \frac{1}{5,6}$), nous avons $P_\infty = 809,2$, ce qui donne :

$$E_\infty = 963,2, \text{ d'où :}$$

$$I_{s^2} = \frac{[KOH]}{963,2} = 58,2.$$

Cette valeur est bien celle fournie par l'expérience.

OBSERVATIONS

1° Nous avons trouvé pour I_{s^0} , une valeur proche de 70, dans le cas de l'acide p-toluène sulfonique.

Il est évident que si l'on emploie des alcools dont la masse moléculaire est voisine de celle rendant ρ infini, cette valeur ne saurait être atteinte.

L'ester γ correspondant a une masse moléculaire de :

$$\frac{[KOH]}{70} = 801$$

et la masse moléculaire de l'alcool engendrant cet ester est 647.

Donc, il est probable, si P dépasse cette valeur, que l'écart entre I_{s^0} et I_{s^2} décroisse avec l'augmentation de P , jusqu'à s'annuler.

Sur les graphiques $I_s = f(I_{OH})$, les portions de droites parallèles à la droite optimum, situées au-dessus de celle-ci, se resserreront jusqu'à se confondre avec elle, pour des valeurs suffisamment élevées de P .

2° Si nous nous proposons dans nos éthérifications, d'obtenir un rendement aussi grand que possible en éther-oxyde, nous devons chercher à évaluer ρ à l'unité. Si nous nous fixons un alcool nous voyons, en examinant la formule [5] et en égalant ρ à 1, qu'elle ne peut nous fournir la valeur de C qu'il conviendrait d'utiliser. L'étude ci-dessous du pourcentage d'éther-oxyde (ou d'ester), obtenu au cours de l'éthérification, nous donnera un moyen de connaître cette valeur de C , approximativement.

Etude des rendements de l'éthérification des alcools primaires aliphatiques saturés, catalysée par les acides p-alkylaryl sulfoniques, en éther-oxyde et ester, la réaction étant supposée terminée.

La valeur de λ est donc ici $\lambda = \frac{1}{5,6}$. Nous avons noté I_s th ester, l'indice de saponification de l'ester pur.

En appliquant la valeur de $\lambda = \frac{1}{5,6}$ à la formule [18], et sachant que :

$$\% \text{ ester} = \frac{I_{s^2}}{I_s \text{ th ester}} \cdot 100,$$

on a, d'une manière générale :

$$\% \text{ ester} = \frac{2(P + C - [H^2O])}{C[11,2 + (\gamma - 2)]} \cdot 100. \quad [26]$$

Le pourcentage d'éther-oxyde est donc :

$$\% \text{ éther-oxyde} = 100 - \% \text{ ester}$$

$$\% \text{ éther-oxyde} =$$

$$\frac{C[11,2 + (\gamma - 2)] - 2(P + C - [H^2O])}{C[11,2 + (\gamma - 2)]} \cdot 100. \quad [27]$$

L'étude mathématique de ces deux expressions, en faisant varier successivement P , C et γ , nous a amenés à conclure que :

— en employant des concentrations $\gamma > 2$, il sera toujours possible d'éthérifier des alcools de haut poids moléculaire, dont celui-ci pourra être supérieur à P_x .

— si on augmente C indéfiniment, le pourcentage d'éther-oxyde ne saurait dépasser une certaine limite, variant peu avec la concentration γ , exprimée par les rapports $\frac{3,6 \times 100}{5,6} = 78 \%$ pour

$\gamma = 0$, $\frac{4,6 \times 100}{5,6} = 82 \%$ pour $\gamma = 2$; seule la valeur $\gamma = \infty$ permet d'atteindre 100 %.

— étant donnés un alcool ou un catalyseur, γ étant fixé, toutes valeurs des masses moléculaires de ces corps ne sauraient convenir, et qu'il existe des valeurs de P et C limites, au delà desquelles il n'y aura pas formation d'éther-oxyde ou d'ester.

Ainsi, pour obtenir l'éther-oxyde, il faut au moins avoir, si P est donné :

$$C = \frac{2(P - [H^2O])}{9,2 + (\gamma - 2)},$$

et si C est fixé, avoir au moins :

$$P = C \left[4,6 + \frac{(\gamma - 2)}{2} \right] + [H^2O]$$

Calcul de C pour l'obtention d'un rendement maximum en éther-oxyde pour un alcool donné, dans le cas de la concentration optimum.

Nous avons vu, lors de l'étude de la fonction φ , qu'il est impossible de connaître la valeur de C à utiliser pour étherifier un alcool aliphatique primaire saturé donné avec le maximum de rendement en éther-oxyde, c'est-à-dire pour $\varphi = 1$, si nous nous servons des expressions [5] ou [21], étant bien entendu qu'il s'agit de la concentration optimum $\gamma = 2$.

Mais il nous est possible de déterminer la valeur de C, qui nous permettra d'obtenir un pourcentage d'éther-oxyde aussi voisin que nous voudrons de la limite de ce pourcentage, soit 82 %. La différence entre ces deux pourcentages sera représentée par ϵ , exprimée en % d'éther-oxyde, et que nous appellerons *erreur acceptable*.

Appliquons la formule [27], avec $\gamma = 2$, à ce cas :

$$\frac{4,6 C - P + [H^2O]}{5,6 C} \cdot 100 = \text{lim \% éther-oxyde} - \epsilon$$

et en remplaçant la limite par sa valeur : $\frac{4,6}{5,6} \cdot 100$,

nous obtenons :

$$C = \frac{100 (P - [H^2O])}{5,6 \epsilon} \quad [28]$$

Nous aurions pour φ , en portant cette valeur de C dans la formule [23] :

$$\varphi = \frac{-P (460 + 5,6 \epsilon) + 460 [H^2O]}{-(460 - 5,6 \epsilon) \cdot (P - [H^2O])} \quad [29]$$

Ainsi, si nous tolérons une erreur $\epsilon = 1 \%$, nous aurons pour l'hexadécanol-1, $C = 4\,000$, en appliquant la formule [28]. La même valeur de C peut naturellement être obtenue, en calculant φ , que l'on porte ensuite dans la relation [23].

XII

CONSIDÉRATIONS SUR LE TEMPS DE RÉACTION

Détermination des points K d'isoindices

Nous nous placerons uniquement dans le cas où $\gamma = 2$. En ces points, nous avons :

$$I_s \approx I_{OH}$$

et d'après l'égalité [1], nous tirons :

$$I_{OH} (k + 1) = I_{OH} \text{ th } k$$

$$I_{OH} = I_s = I_{OH} \text{ th } \frac{k}{(k + 1)}$$

soit encore :

$$I_{OH} = I_s = \frac{[KOH] \lambda}{P \lambda + C} = \frac{[KOH]}{C + P} \lambda \quad [30]$$

Appliquons cette dernière relation aux couples chimiques acides p-alkylaryl sulfoniques - alcools aliphatiques primaires saturés, c'est-à-dire en faisant $\lambda = \frac{1}{5,6}$

$$I_{OH} = I_s = \frac{[KOH]}{5,6 C + P}$$

Notons en passant que nous pouvons encore écrire :

$$I_{OH} = I_s = \frac{[KOH]}{E_\infty + P}, \text{ puisque } E_\infty = \frac{C}{\lambda} \text{ (relation [25])}.$$

Cette valeur varie peu d'un alcool à l'autre.

Le tableau XIII donne les valeurs intéressant notre cas, et des valeurs limites.

TABLEAU XIII

ALCOOLS	COORDONNÉES DE K
Méthylque	56,3
Dodécanol-1	48,8
Tétradécanol-1	47,6
Hexadécanol-1	46,5
Octadécanol-1	45,5
Octadécène-9 ol-1	45,5
P = ∞	0
P = 0	$I_{s2} = 58,2$

Ceci explique la constatation expérimentale du paragraphe V, où nous avons remarqué que les points K, pour les différents alcools étudiés, avaient des coordonnées sensiblement égales.

Caractéristique de temps d'un couple chimique

Nous avons noté au paragraphe V que, dans des conditions physico-chimiques identiques, il fallait très sensiblement le même temps pour atteindre, au cours de l'éthérification des différents alcools

étudiés, les divers points K. (Nous nous bornons seulement à étudier le cas $\gamma = 2$.)

Reprenons la relation [30]. Nous pouvons toujours représenter un indice d'hydroxyle quelconque I_{OH} , à l'aide de cette formule, en l'écrivant de la manière suivante :

$$I_{OH} = \frac{[KOH]}{nC + P} \quad [31]$$

le nombre n variant entre zéro et l'infini (positivement). Naturellement, les points K seront atteints au moment où nous aurons :

$$n = \frac{1}{\lambda}$$

Nous avons établi les courbes $I_{OH} = f(n)$, d'après la formule [31], pour les cinq alcools étudiés ici,

mercure, avec la condition optimum de concentration. Le dodécanol-1 a été expérimenté sous une pression de 20 millimètres de mercure, toujours avec $\gamma = 2$.

L'ensemble de ces déterminations et de ces courbes fait l'objet du graphique de la figure 17.

Nous voyons immédiatement que le nombre n est une fonction linéaire du temps, en examinant les abscisses, et que les alcools expérimentés dans des conditions physico-chimiques identiques (tétradécanol-1, hexadécanol-1 et octadécanol-1) atteignent pendant leur éthérification des indices d'hydroxyle donnés par la formule [31], avec n constant, dans des temps égaux.

Nous appellerons ces points : *indices d'hydroxyle isochrones*.

Ceci a donc déjà été confirmé pour les points K.

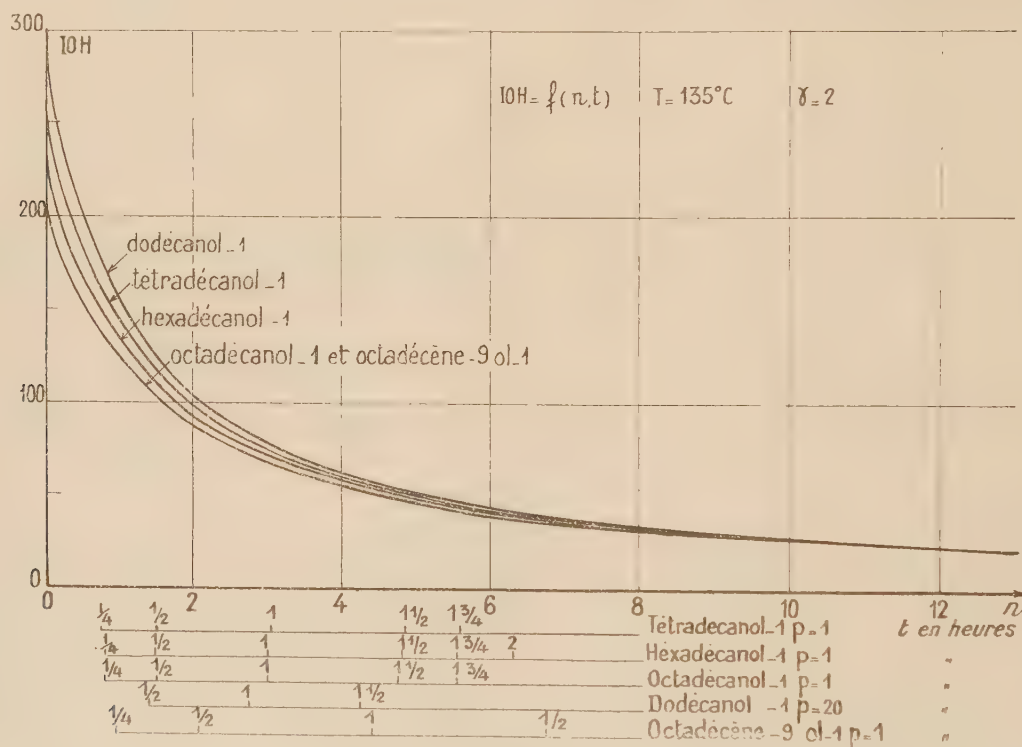


FIG. 17.

et l'acide p-toluène sulfonique, et nous avons porté en plus sur les abscisses, les temps correspondant à certains indices d'hydroxyle déterminés suivant la convention fixée à ce sujet au paragraphe V, d'une manière aussi précise que possible, à $135^\circ C$.

Ceci nous a conduit à modifier légèrement la courbe V relative à l'hexadécanol-1, où le temps mis pour atteindre le point K se situe à $t = 105$ minutes. Les courbes pour le tétradécanol-1, l'hexadécanol-1, l'octadécanol-1 et l'octadécène-9 ol-1, ont été établies en opérant sous un millimètre de

Le dodécanol-1 éthérifié sous une pression différente des autres alcools, présente une courbe décalée dans le temps, ce qui est tout à fait normal. Néanmoins, la proportionnalité de n au temps est respectée d'une façon satisfaisante, mais le coefficient de proportionnalité n'est plus le même. Donc, celui-ci varie avec les conditions physico-chimiques.

L'octadécène-9 ol-1, bien qu'étant étudié sous 1 millimètre de mercure, présente, lui aussi, un décalage dans le temps. La réaction d'éthérification paraît plus accélérée qu'elle ne le serait si l'alcool

était saturé, avec la même masse moléculaire. Ceci est dû à la double liaison, qui n'affecte cependant pas la vérification par l'expérience de la formule $\frac{P}{C} \lambda = k$, avec $\lambda = \frac{1}{5,6}$, comme nous l'avons

déjà vu au paragraphe X, de même que celle de la formule $\rho = \text{constante}$.

NOUS DEVRONS DONC ASSIGNER AU NOMBRE n , POUR LES ALCOOLS ALIPHATIQUES PRIMAIRES SATURÉS ÉTHÉRIFIÉS DANS LA CONDITION OPTIMUM DE CONCENTRATION EN PRÉSENCE DE L'ACIDE P-TOLUÈNE SULFONIQUE, SOUS 1 MILLIMÈTRE DE MERCURE ET A 135° C, LA CONSTANTE $\sigma = 18,7$ REPRÉSENTANT LE NOMBRE DE MINUTES NÉCESSAIRES POUR AVOIR $n = 1$.

$$\sigma n = t. \quad [32]$$

σ est calculée en partant du fait qu'il faut $t = 105$ minutes pour atteindre les points K, où n a la valeur $\frac{1}{\lambda} = 5,6$.

Le dodécanol-1 donne, pour les expériences faites sous 20 millimètres de mercure, une valeur $\sigma = 20$ (le point K = 48,7 est atteint au bout de $t = 118$ minutes).

L'octadécène-9 ol-1, sous un millimètre de mercure à 135° C, fournit pour sa série $\sigma = 12,5$ (le point K = 45,5 est atteint au bout de $t = 70$ minutes).

Il était à vérifier alors la validité de la formule, dans le cas où C prend une valeur différente de celle que représente l'acide p-toluène sulfonique, en restant dans la même série des acides p-alkylaryl sulfoniques.

Cette formule montre que, dans un même temps, l'éthérification sera d'autant plus avancée que l'on emploiera un catalyseur de masse moléculaire plus élevée. L'étude du rendement en éther-oxyde nous a de plus montré qu'il y a avantage à opérer dans ce sens.

Pour faire ces vérifications, il était nécessaire de disposer d'acides p-alkylaryl sulfoniques purs.

Or, si les premiers termes de ceux-ci sont faciles à obtenir dans cet état, il n'en est plus de même pour leurs homologues supérieurs, et nous avons seulement pu, suivant le mode opératoire décrit au paragraphe VII, à propos de la préparation de ces acides, obtenir un corps de poids moléculaire moyen $C = 338$, se rapprochant toutefois sensiblement de celui du corps attendu qui accuse $C = 326$ (acide p-dodécylbenzène sulfonique).

Des différentes expériences effectuées sur le dodécanol-1, et avec ce catalyseur, pendant une heure à 135° C sous 20 millimètres de mercure (cas où

$\sigma = 20$), nous avons obtenu comme indice d'hydroxyle moyen : $I_{OH} = 55$ ($I_s = 24$). Le calcul théorique montre que, au bout d'une heure, on doit avoir $n = 3$ dans ces conditions, et en reportant dans la formule [31], on obtient $I_{OH} = 49$ ($I_s = 24,8$), pour le poids moléculaire théorique 326 de l'acide p-dodécylbenzène sulfonique. Nous voyons que la valeur expérimentale trouvée est très peu éloignée de la théorie, et tend par conséquent à la confirmer.

Conclusion

SI L'ÉTHÉRIFICATION EST SUIVIE EN FAISANT L'INDICE D'HYDROXYLE DE LA PHASE GRASSE DE LA MASSE RÉACTIONNELLE AU BOUT DE DIVERS TEMPS, ON CONSTATE SUR LES GRAPHIQUES $I_{OH} = f(t)$, QU'A DES TEMPS ÉGAUX, CORRESPONDENT DES INDICES D'HYDROXYLE SUR LES DIFFÉRENTES COURBES, RELIÉS PAR UNE FORMULE FAISANT INTERVENIR LES MASSES MOLÉCULAIRES DES CORPS INITIAUX, ET COMPORTANT EN DÉNOMINATEUR UNE VARIABLE QUI SE MONTRE LINÉAIRE PAR RAPPORT AU TEMPS.

Dans un but de généralisation, nous appellerons le temps nécessaire pour que cette variable soit égale à 1, CARACTÉRISTIQUE DE TEMPS D'UN COUPLE CHIMIQUE, à concentration, pression et température données. Cette valeur sera variable suivant les séries auxquelles appartiennent les constituants du couple.

XIII

VÉRIFICATION DES RÈGLES $\rho = \text{CONSTANTE}$ ET $\sigma n = t$ SUR QUELQUES COUPLES OU LE CONSTITUANT RÉAGISSANT SUR L'ACIDE SULFONIQUE N'EST PLUS UN ALCOOL ALIPHATIQUE PRIMAIRE SATURÉ.

a) Vérification sur le couple : alcool phényl-éthylque primaire-acide p-toluène sulfonique

Nous avons opéré avec $\gamma = 2$ à 130° C, sous 60 millimètres de mercure environ.

$$P = 122; I_{OH} \text{ th} = 459.$$

Nous avons fait trois déterminations d'indices, respectivement au bout de 30, 60 et 90 minutes.

Nous avons trouvé :

30 minutes		$I_{OH} = 182$	$I_s = 59$
60 —		$I_{OH} = 27$	$I_s = 93$
90 —		$I_{OH} = 16,8$	$I_s = 95,4$

A partir de ces nombres, nous avons pu dresser le graphique de la figure 18.

Nous avons tracé la courbe $I_{OH} = f(n)$, (fig. 19), correspondant à cet alcool, et noté les temps en

abscisses. Nous voyons (fig. 18) que les points obtenus, et l'indice I_{OH} th, s'alignent sur une droite. Nous vérifions donc la règle $\rho = \text{constante}$.

Si la règle $k = \frac{P}{C} \lambda$ est applicable, λ prendrait ici

$t = 30$ minutes échappe à la règle, mais il faut noter que la pression à laquelle nous avons opéré n'a pu être maintenue d'une façon très constante au début de la réaction, et ceci suffit à expliquer cette dérogation apparente.

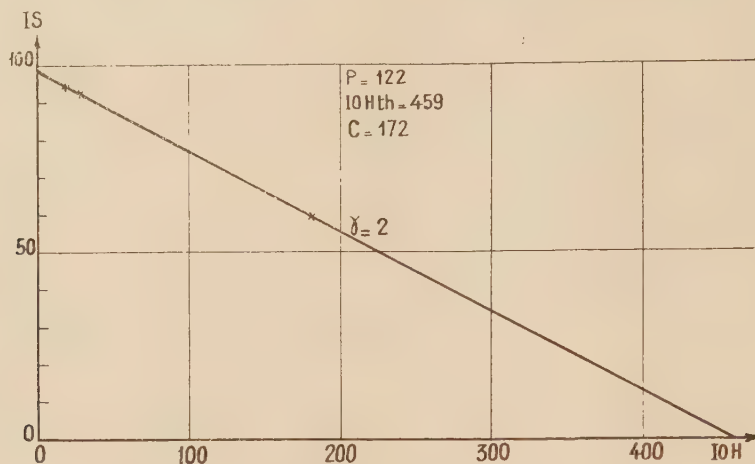


FIG. 18. — Alcool phényléthylique primaire, acide p-toluène sulfonique.

la valeur 0,303, calculée à partir de la valeur de k déterminée sur la figure 18, qui est de 0,215.

λ aurait donc beaucoup varié ($\frac{1}{5,6} = 0,178$) par suite de la présence en bout de chaîne aliphatique, du radical phényle.

σ aurait une valeur approximative de 5, dans les conditions opératoires indiquées, calculée en cherchant l'indice d'hydroxyle I_{OH} correspondant au point K, avec $n = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{0,303}$, et en rapportant cet indice au temps trouvé pour l'atteindre.

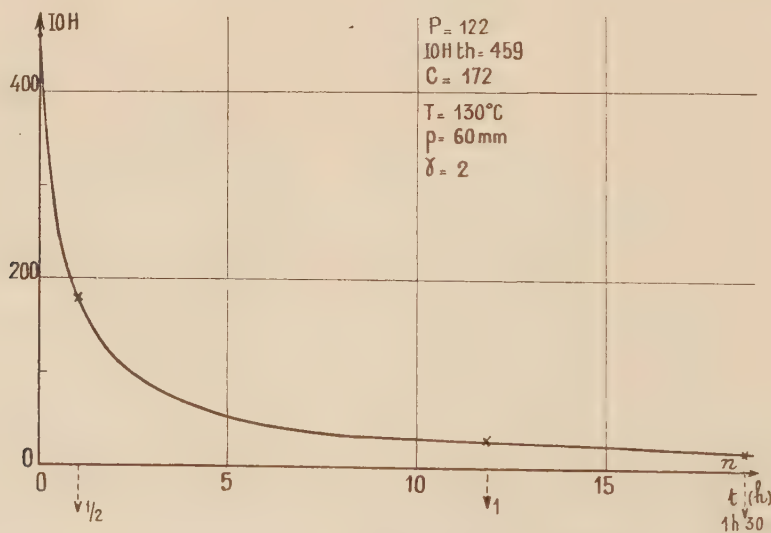


FIG. 19. — Alcool phényléthylique primaire, acide p-toluène sulfonique.

En ce qui concerne la caractéristique de temps σ , $n(t)$ paraît bien aussi linéaire, si on se réfère aux deux déterminations faites à $t = 60$ minutes et $t = 90$ minutes (fig. 19); la valeur de n pour

En définitive, il faut un temps beaucoup plus court pour obtenir une éthérification presque complète dans ce cas, que dans celui des alcools aliphatiques primaires saturés.

b) *Vérification sur le couple : phénol-acide p-toluène sulfonique*

Nous avons pensé alors à étudier l'éthérification du phénol pour connaître particulièrement l'influence directe sur λ , du groupe phényle.

Nous avons opéré avec $\gamma = 2$, à pression ordi-

Trois déterminations aux temps $t = 12$ minutes, $t = 30$ minutes, et $t = 45$ minutes, ont été faites. Nous avons obtenu :

12 minutes		$I_{OH} = 146$	$I_S = 10,5$
30		$I_{OH} = 71,8$	$I_S = 12,6$
45		$I_{OH} = 51$	$I_S = 13,5$

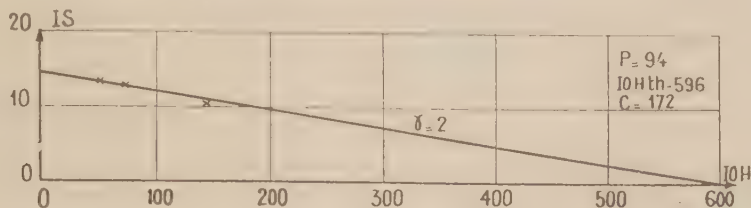


FIG. 20. — Phénol, acide p-toluène sulfonique.

naire à 135°C . La détermination des indices I_{OH} et I_S , dans les différents cas, a été faite par mesure de l'acidité en présence d'hélianthine d'une part, et

Ces points s'alignent sur une droite coupant l'axe des abscisses au point $I_{OH} \text{ th} = 596$ ($P = 94$), comme le montre le graphique de la figure 20.

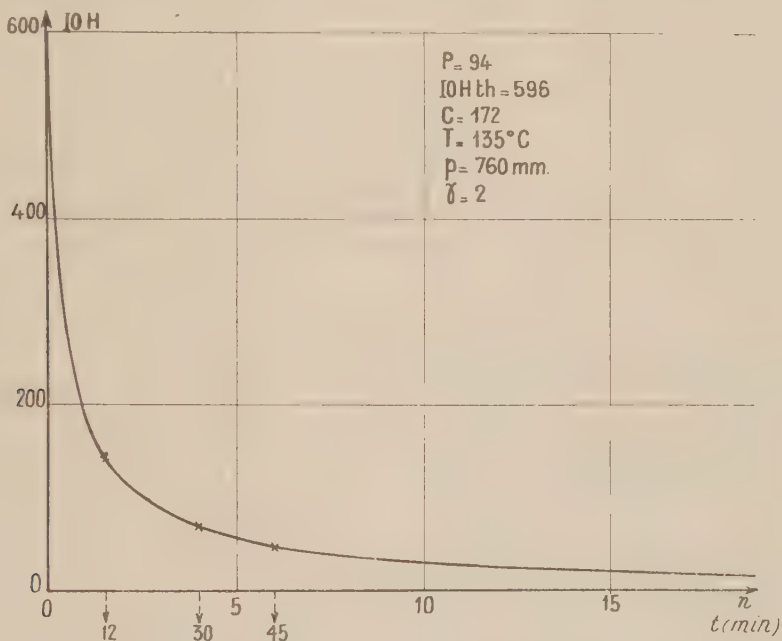


FIG. 21. — Phénol, acide p-toluène sulfonique.

de phénolphthaléine d'autre part, sur la totalité de l'essai, dissout dans de l'alcool éthylique neutre. Nous avons dosé ainsi le catalyseur et le phénol restant, séparément. Nous en avons déduit la quantité de catalyseur engagée dans l'ester intermédiaire, et la quantité de phénol consommée pour former l'éther-oxyde. A partir de ces différents nombres, nous avons alors connu la masse m que nous avons appelée primitivement « grasse », à l'instant t , et par là, les indices I_{OH} et I_S au même temps.

La règle $\varphi = \text{constante}$ est bien vérifiée. En admettant $k = \frac{P}{C}\lambda$, nous obtenons pour k d'après le graphique, $k = 0,024$, et donc pour le coefficient caractéristique : $\lambda = 0,044$.

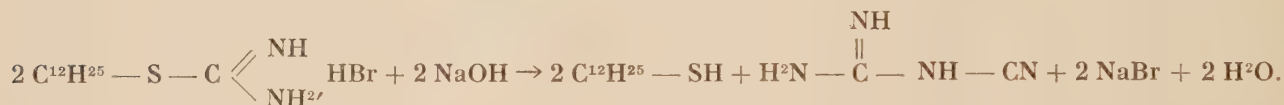
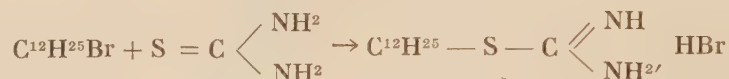
Enfin, la vérification de la linéarité de $n(t)$ est très satisfaisante ici, et la valeur de σ est 7,5 (fig. 21).

L'éthérification est encore dans ce cas beaucoup plus rapide que celle des alcools aliphatiques primaires saturés.

c) *Vérification avec un groupement fonctionnel de même parenté, mais dont la somme des poids atomiques est très différente, en l'espèce le couple : dodécanthiol-1—acide p-toluène sulfonique.*

Le dodécanthiol-1 a été préparé par nous, en faisant d'abord du bromure de dodécyle, selon la méthode de Kamm et Marvel (30), à partir de dodécanol-1 et d'acide bromhydrique, en catalysant par l'acide sulfurique.

Nous avons alors fait réagir ce corps sur de la thiourée, en quantités équimoléculaires, en employant l'alcool éthylique comme solvant, et en maintenant trois heures à reflux au bain-marie. Après ce temps, nous avons décomposé le bromhydrate de l'isothiourée substituée au soufre que nous avons obtenu, par la soude caustique, en prolongeant le reflux encore pendant deux heures. Le thiol se sépare ainsi peu à peu en une couche huileuse. Les réactions schématisant ce procédé dû à Urquhart, Gates et Connor (31), sont les suivantes :



Avant de faire nos essais de préparation de monosulfure de didodécyle, nous avons cherché un procédé pour doser notre thiol. La méthode de Roshdestwensky (32) (33) nous a donné toute satisfaction. Elle constitue en un dosage iodométrique des thiols, selon la réaction :



Nous nous sommes placés dans la condition $\gamma = 2$, avec une pression de 25 millimètres de mercure environ, et avons fait d'abord différents essais préliminaires, car nous ignorions à quelle température il fallait opérer. L'expérience nous a montré que vers 110° C, dans ces conditions, le couple ainsi constitué vérifiait la règle $\rho = \text{constante}$.

Nous avons noté les déterminations suivantes :

30 minutes		$I_{OH} = 192$	$I_S = 7,5$
40 —		$I_{OH} = 170$	$I_S = 11$
60 —		$I_{OH} = 145$	$I_S = 13$

Les points s'alignent, avec le point $I_{OH} \text{ th} = 264,6$ ($P = 212$), sur une droite, vérifiant ainsi la règle $\rho = \text{constante}$, comme nous pouvons le constater sur le graphique de la figure 22.

Ceci nous conduit à un coefficient de $k = 0,111$; or, posons comme vérifiée la règle $k = \frac{P}{C}\lambda$, et supposons que λ est inversement proportionnel à la somme des poids atomiques des éléments consti-

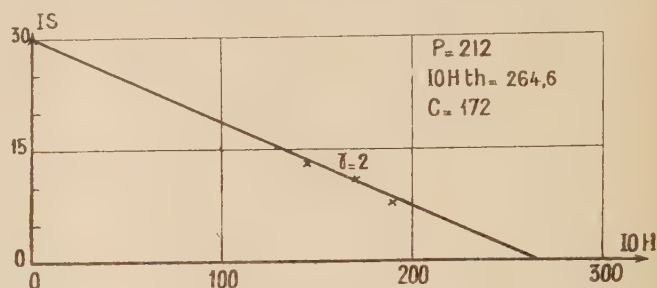


Fig. 22. — Dodécanthiol-1. Acide p-toluène sulfonique.

tuant la partie réagissante du groupement fonctionnel. Nous aurions ainsi, pour les alcools aliphatiques primaires saturés :

$$\lambda = \frac{a}{OH} = \frac{1}{5,6} \text{ d'où } a = 3$$

et donc, pour les thiols aliphatiques primaires saturés :

$$\lambda = \frac{a}{SH} = \frac{3}{33} = 0,0909.$$

Si nous tirons λ de la valeur de k , avec $P = 212$ et $C = 172$, nous obtenons :

$$\lambda = 0,091.$$

Nous concluons donc que le coefficient λ paraît avoir une valeur inversement proportionnelle à la somme des poids atomiques des éléments constituant la partie réagissante du radical fonctionnel, tout au moins dans le cas où la comparaison est faite sur des corps possédant des chaînes hydrocarbonées de même série, et dont les groupements fonctionnels varient par un atome possédant même configuration électronique externe.

Notons que si l'on effectue ces expériences à une température plus grande que 110° C, on constate des anomalies profondes dans l'application des règles précédemment établies, par suite, certainement, de l'introduction de réactions secondaires, ou de décompositions. L'absence de goudrons est totale,

et l'on observe deux couches distinctes, brune et incolore, pendant l'opération.

Nous avons reporté sur la figure 23, la courbe $n = f(t)$, correspondant à ce thiol, avec en abscisses, les temps de réaction. Nous constatons ici encore,

acides p-alkylaryl sulfoniques, tels que acides minéraux, sels, etc.

Tout ceci fait partie d'un ensemble d'expériences à effectuer dans l'avenir, et nous renvoyons pour l'examen de celles-ci à la conclusion générale de

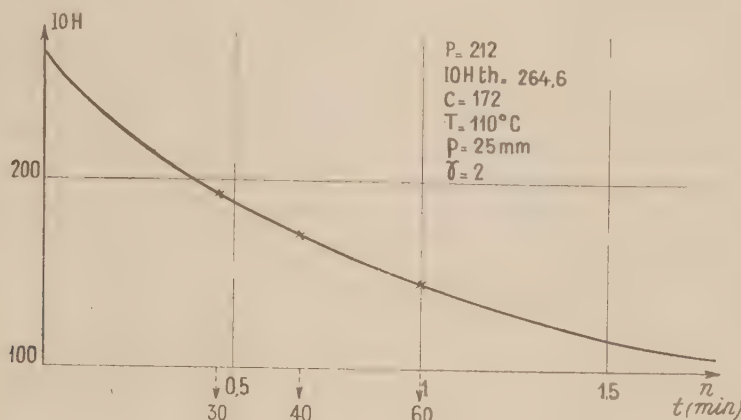


Fig. 23. — Dodécanthiol-1. Acide p-toluène sulfonique.

une bonne vérification de la linéarité de n par rapport au temps.

σ a approximativement la valeur 60 dans les conditions opératoires indiquées. Nous voyons que la transformation est lente, par rapport à l'éthérification du dodécanol-1.

d) Conclusion

Il semble donc bien, d'après ces quelques essais, complétés par les expériences effectuées sur l'octadécène-9 ol-1, que nous puissions étendre la notion du couple chimique à d'autres cas que celui des alcools aliphatiques primaires saturés.

Certaines des lois régissant les couples composés de ces derniers et d'acides p-toluène sulfonique, ont été vérifiées dans des cas nettement différents de couples. Nous avons noté pour λ , en supposant la formule $\frac{P}{C}\lambda = k$ vérifiée, une valeur très petite pour le phénol, et au contraire, une valeur bien plus grande que celle afférant aux alcools aliphatiques primaires saturés, pour l'alcool phényléthylique primaire. Enfin, l'étude de la transformation du thiol nous a apporté un renseignement important sur la variation de λ avec le groupement fonctionnel.

Naturellement, tous ces essais ont été faits avec l'acide p-toluène sulfonique; il reste donc aussi à étudier, à côté de la variation de λ avec la constitution du corps réagissant sur le catalyseur, les variations de λ lorsque le catalyseur présente une molécule nettement différente de celle des

notre travail, dans laquelle nous ouvrons une nouvelle voie aux recherches à entreprendre dans le domaine de la catalyse par processus chimique, suivant les principes suggérés par les conceptions nouvelles apportées dans le présent mémoire.

CONCLUSION

De l'ensemble de la partie expérimentale de ce travail, il ressort que la méthode la plus commode et conduisant aux meilleurs rendements pour préparer des éthers-oxydes symétriques dérivés d'alcools aliphatiques primaires supérieurs, consiste à catalyser la réaction d'éthérification de ces alcools par les acides sulfoniques aromatiques, en employant deux molécules d'alcool pour une molécule d'acide, à 135°-140° C, sous un vide aussi poussé que possible, mais ne réalisant pas l'ébullition de l'alcool à la température prescrite.

— L'étude du mécanisme de la réaction a permis de mettre en évidence l'existence d'un ester intermédiaire, formé par l'acide sulfonique et l'alcool et confirmer par là, les vues de Williamson sur l'éthérification des alcools en présence de l'acide sulfurique ou corps dérivés, qui se fait par le jeu de deux réactions, la première étant plus rapide que la seconde, d'où la présence dans la masse en évolution d'une quantité croissante d'ester avec le temps.

— La connaissance de ce mécanisme a en même temps rendu possible, en modifiant le système au bout d'un certain temps, une amélioration du

rendement en éther, par introduction de gaz ammoniac sec dans la masse.

— Les alcools étherifiés par ce procédé sont ceux que l'on obtient couramment à partir des corps gras, c'est-à-dire :

dodécanol-1, tétradécanol-1, hexadécanol-1, octadécanol-1, octadécène-9 ol-1.

Les rendements de ces étherifications oscillent selon les conditions opératoires, entre 50 et 75 % en éthers bruts, et entre 35 et 45 % en éthers purs.

De la partie théorique de notre travail, nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

— Le rapport des vitesses des deux réactions couplées rendant compte de l'étherification est constant. Cette propriété se conserve quand la température et la pression varient.

— Ce rapport est calculable théoriquement, ainsi que le rendement en éther-oxyde (ou en ester) moyennant la connaissance d'une constante λ (déterminée expérimentalement).

— Le temps de réaction, à concentration initiale, pression et température constantes, dans la série des alcools et catalyseurs envisagés, est calculable, moyennant la connaissance d'une constante de temps, établie par un seul essai une fois pour toutes.

La théorie généralisée a conduit à la notion du couple chimique; la vérification en a été partiellement entreprise sur des couples constitués par le phénol, l'alcool phényléthylique primaire, le 1-dodécanthiol d'une part, et l'acide paratoluène sulfonique d'autre part, tous essais ayant confirmé les vues théoriques exposées.

— La constante λ varie seulement suivant les séries des corps initiaux constituant les couples.

* *

Il est évident que si les nouvelles conceptions apportées ici nous ont engagés à faire l'essai d'une généralisation, et constituent un premier argument dans l'étude théorique de ce que l'on peut appeler communément « catalyse par voie chimique », il reste beaucoup à faire dans ce sens, et à l'appui de nos vues, nous croyons utile de mentionner enfin d'une manière restreinte diverses recherches que nous nous proposons dans la suite d'entreprendre. Elles sont nombreuses, et parmi elles, voici les principales :

— Vérifier la validité des lois proposées, dans les cas où l'on constitue des couples chimiques différents de ceux étudiés ici, par le caractère des séries auxquelles appartiennent les constituants de ces couples.

— Etude des couples constitués par des corps à caractère plurifonctionnel (par exemple étherification des polyalcools).

— Etude des couples coexistants (éther-oxydes mixtes préparés selon notre procédé), ou en chaînes (cas par exemple où le corps formé par la deuxième réaction est susceptible de réagir à nouveau sur le catalyseur, le phénomène se continuant ensuite de la même façon, les corps intermédiaires réagissant sur les produits initiaux des diverses réactions précédentes).

— Perturbations des couples par un tiers corps, empêchant la deuxième réaction, et la remplaçant par une autre, couplée avec la première, et créant ainsi un nouveau couple (cas de l'estérification des alcools, catalysée par les acides forts).

— Examen des différentes remarques que l'on pourra faire en ce qui concerne la constante λ , suivant les séries de corps, leur configuration moléculaire, l'influence des radicaux et de leurs positions, les substitutions d'atomes, etc.

Telles sont, d'une manière très résumée et incomplète, les idées de recherches à entreprendre, suggérées par les considérations théoriques que nous avons rassemblées dans ce mémoire, en ce qui concerne les phénomènes de catalyse par voie chimique.

Nous nous permettons de croire qu'une étude plus poussée dans ce domaine, apporterait, en dehors de la connaissance de certaines actions intra et intermoléculaires, le moyen de prévoir beaucoup de phénomènes, d'imaginer et de réaliser diverses synthèses, et de calculer dans de nombreux cas, les rendements et les temps de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) VAUQUELIN et FOURCROY. *Ann. Chim. Phys.*, 1797, 23, 203.
- (2) GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* (1), 62, 226; 1815, 95, 311.
- (3) DUMAS et BOULLAY fils. *Ann. Chim. Phys.*, 1827, 36, 294.
- (4) LIEBIG. *Liebigs Ann.*, 1833, 6, 151.
- (5) LIEBIG. *Ann. Chim. Phys.*, 1833, 55, 116.
- (6) BERZELIUS. *Liebigs Ann.*, 1833, 6, 173.
- (7) MITSCHERLICH. *Ann. Chim. Phys.*, 1834, 56, 433.
- (8) MITSCHERLICH. *Ann. Chim. Phys.*, 1843, 7, 25.
- (9) GRAHAM. *J. Chem. Soc. London*, 1850, 3, 24.
- (10) GRAHAM. *Liebigs Ann.*, 1850, 75, 108.
- (11) WILLIAMSON. *Phil. Mag.* (3), 37, 350.
- (12) WILLIAMSON. *Liebigs Ann.*, 1851, 77, 37; 1852, 81, 77.
- (13) WILLIAMSON. *J. Chem. Soc. London*, 1852, 4, 106 et 229.

- (14) WILLIAMSON. *Mémoire récapitulatif des Ann. Chim. Phys.*, 1854, 40, 98 à 115.
- (15) PRUNIER. *C. R.*, 1897, 124, 1028.
- (16) ODDO. *Chem. Zentr.*, 1904, 1, 922.
- (17) ODDO. *Gazz. Chim. Ital.*, 1901, 31, 1, 285 à 374.
- (18) SENDERENS. *C. R.*, 1925, 181, 698.
- (19) SENDERENS. *C. R.*, 1926, 182, 612.
- (20) SENDERENS. *C. R.*, 1926, 183, 830.
- (21) SENDERENS et ABOULENC. *C. R.*, 1930, 190, 150.
- (22) SENDERENS. *C. R.*, 1930, 190, 1168.
- (23) WALLACH. *Ber.*, 1883, 16, 151.
- (24) KRAFFT et ROSS. *Ber.*, 1893, 26, 2829; D.R.P., 69115.
- (25) M. MACAROVICI et J. TANANESCU. *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1127.
- (26) GILLIARD, MONNET et CARTIER. *Frdl*, 4, 1261; D.R.P., 98030.
- (27) J.-J. TRILLAT. Thèse (Paris) et *Ann. Phys.*, 1926, juill.-août.
- (28) J.-J. TRILLAT, S. BARBEZAT, F. BOUQUET et C. PAQUOT. *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 16, 745.
- (29) POLANYI et SZABO. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 508 à 512.
- (30) KAMM et MARVEL. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 299.
- (31) URQUHART, GATES et CONNOR. *Organic Syntheses*, 1941, 21, 36.
- (32) ROSHDESTWENSKY. *J. Soc. Physico-Chim. russe*, 1909, 41, 1438.
- (33) ROSHDESTWENSKY. *Ber.*, 1906, 39, 738.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SAPONIFICATION DES GLYCÉRIDES EN CONTINU

Vu et approuvé :

Paris, le 30 Mai 1950

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

